

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-207109

(43)公開日 平成7年(1995)8月8日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/06	L L D			
B 2 9 C 45/00		8823-4F		
47/00		9349-4F		
49/00		7619-4F		
51/00		7421-4F		

審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 33 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-4698

(22)出願日 平成6年(1994)1月20日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 小林 広樹

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内

(72)発明者 福田 竜司

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内

(72)発明者 青山 泰三

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 改質ポリオレフィン系樹脂組成物、それを含有するポリオレフィン系樹脂組成物およびその成形体

(57)【要約】

【目的】 成形性の改良効果と成形、加工時の熱安定性にすぐれ、また、極性の異なる樹脂の相溶性を高める改質ポリオレフィン系樹脂組成物、すぐれた加工性、耐衝撃性、剛性、表面性および熱安定性を同時に呈するポリオレフィン系樹脂組成物などを提供すること。

【構成】 変性ポリオレフィン(A)に、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)ならびにフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤のうちの1種以上(C)を混合させてなる改質ポリオレフィン系樹脂組成物。該組成物とポリオレフィン(D)からなるポリオレフィン系樹脂組成物。これら組成物からなる成形体。無極性ポリマーと極性ポリマーと改質ポリオレフィン系樹脂組成物とからなる相溶性にすぐれた樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性ポリオレフィン(a)100重量部の存在下にビニル系単量体成分(b)1~500重量部を重合させてなる変性ポリオレフィン(A)100重量部に対して、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)0.01~20重量部ならびにフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種(C)0~20重量部を混合させてなる改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項2】 変性ポリオレフィン(A)が、結晶性ポリオレフィン(a)100重量部に対してビニル系単量体成分(b)1~500重量部および該ビニル系単量体成分(b)100重量部に対してラジカル重合開始剤(c)0.01~10重量部を含有した水性懸濁液をそのまま、またはビニル系単量体成分(b)が実質的に重合しない条件下で加熱して、該ビニル系単量体成分(b)を該結晶性ポリオレフィン(a)に含浸させ、さらに該水性懸濁液を該結晶性ポリオレフィン(a)の結晶部分が実質的に融解を開始する温度以上の温度に加熱し、ビニル系単量体成分(b)を重合させてなるものである請求項1記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項3】 ビニル系単量体成分(b)が、芳香族ビニル系化合物、アルキル基の炭素数が1~22であるメタクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1~22であるアクリル酸アルキルエステルおよび不飽和ニトリル化合物から選ばれた少なくとも1種80重量%以上ならびにこれらと共重合可能な他のビニル系単量体20重量%以下からなる成分である請求項1または2記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項4】 ビニル系単量体成分(b)が、スチレン、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸n-ブチルから選ばれた少なくとも1種80重量%以上ならびにこれらと共重合可能な他のビニル系単量体20重量%以下からなる成分である請求項1または2記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項5】 ビニル系単量体成分(b)が重合される際に、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物

(B)であるアルキルチオアルキル(メタ)アクリレート0.01~10重量%および(または)フェノール基を有する(メタ)アクリルエステル0.01~10重量%(いずれもビニル系単量体成分(b)および(B)成分の合計量に対して)がビニル系単量体成分(b)とともに用いられてなる請求項1または2記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項6】 水性懸濁液が、ビニル系単量体成分(b)100重量部に対してラジカル重合開始剤(c)1~10重量部を含有する水性懸濁液である請求項2、3、4または5記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成

物。

【請求項7】 結晶性ポリオレフィン(a)が、プロピレン75重量%以上を含有する単量体成分を重合してなるプロピレン系ポリオレフィンである請求項1、2、3、4、5または6記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項8】 (メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル(メタ)アクリレートおよび(または)2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-tert-ペンチルフェニル(メタ)アクリレートである請求項1、2、3、4、5、6または7記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項9】 リン系酸化防止剤が、ホスファイト系化合物の単独または混合物である請求項1、2、3、4、5、6または7記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項10】 硫黄系酸化防止剤が、硫黄含有有機エステルの単独または混合物である請求項1、2、3、4、5、6または7記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項11】 (メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジン)-4-メチルフェニルアクリレート、リン系酸化防止剤が、トリスノニルフェニルホスファイトである請求項1、2、3、4、5、6または7記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項12】 ビニル系単量体成分(b)を結晶性ポリオレフィン(a)に含浸させる前に、水性懸濁液に(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物、(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種を混合する請求項2、3、4、5、6、7、8、9、10または11記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項13】 ビニル系単量体成分(b)を重合させる際に、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物、(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種を水性懸濁液に混合したものである請求項2、3、4、5、6、7、8、9、10または11記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項14】 ビニル系単量体成分(b)を重合させたのち、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物、(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤か

10

20

30

40

50

ら選ばれた少なくとも1種を水性懸濁液に混合したものである請求項2、3、4、5、6、7、8、9、10または11記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項15】 ポリオレフィン(D)100重量部に対して、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)0.01~100重量部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項16】 改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)の配合量が0.01~20重量部である請求項15記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項17】 ポリオレフィン(D)が、プロピレン50重量%以上を含有する単量体成分を重合してえられたプロピレン系ポリオレフィンである請求項15または16記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項18】 ポリオレフィン(D)が、プロピレン50重量%以上を含有する単量体成分を重合してえられたプロピレン系ポリオレフィン100重量部に対して、エチレン50重量%以上を含有する単量体成分を重合してえられたエチレン系ポリオレフィン0.1~100重量部を混合したものである請求項15または16記載のポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項19】 ポリオレフィン(D)100重量部に対して、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)0.01~100重量部および無機充填剤(F)0.1~1000重量部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項20】 ポリオレフィン(D)100重量部に対して、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)0.01~100重量部、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)0.01~20重量部、および(または)フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種(C)0~20重量部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項21】 ポリオレフィン(D)100重量部に対して、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)0.01~100重量部、無機充填剤(F)0.1~1000重量部、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)0.01~20重量部、および(または)フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種(C)0~20重量部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項22】 請求項1、2、3、4、5、6、7、

8、9、10、11、12、13または14記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物または請求項15、16、17、18、19、20または21記載のポリオレフィン系樹脂組成物を押出成形またはカレンダー加工成形してなる成形体。

【請求項23】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物または請求項15、16、17、18、19、20または21記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなるフィルムまたはシート状成形体。

【請求項24】 一軸配向または二軸配向されてなる請求項23記載のフィルムまたはシート状成形体。

【請求項25】 請求項23記載のフィルムまたはシート状成形体に真空成形または圧空成形してなる成形体。

【請求項26】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物または請求項15、16、17、18、19、20または21記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる中空成形体。

【請求項27】 押出ブロー成形または射出ブロー成形してなる請求項26記載の中空成形体。

【請求項28】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物または請求項15、16、17、18、19、20または21記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる射出成形体。

【請求項29】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対して発泡剤1~50重量部を配合してなる発泡性樹脂組成物。

【請求項30】 請求項15、16、17、18、19、20または21記載のポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対して発泡剤1~50重量部を配合してなる発泡性樹脂組成物。

【請求項31】 請求項29または30記載の発泡性樹脂組成物からなる発泡体。

【請求項32】 少なくとも1種の無極性ポリマーと少なくとも1種の極性ポリマーとの配合物100重量部当り、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14記載の改質ポリオレフィン系樹脂組成物0.1~10重量部を配合した配合物であって、改質ポリオレフィン系樹脂組成物なしの無極性ポリマーと極性ポリマーとの配合物より相溶性にすぐれている樹脂組成物。

【請求項33】 無極性ポリマーと極性ポリマーとの配合割合が重量比で95:5~5:95である請求項32記載の樹脂組成物。

【請求項34】 無極性ポリマーがポリオレフィンである請求項32または33記載の樹脂組成物。

5

【請求項35】 極性ポリマーが、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステルポリマー、スチレン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体およびポリ塩化ビニリデンから選ばれた少なくとも1種である請求項32、33または34記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、改質ポリオレフィン系樹脂組成物、それを含有してなるポリオレフィン系樹脂組成物、これらに発泡剤を含有してなる発泡性樹脂組成物およびそれらよりなる成形体に関する。さらに詳しくは、溶融特性が改良され、すぐれた加工性の改良効果と熱安定性を発現する改質ポリオレフィン系樹脂組成物、該改質ポリオレフィン系樹脂組成物を含有し、すぐれた加工性、耐衝撃性、剛性、表面性、熱安定性などの特性を同時に有し、各種成形体などに好適に使用しうるポリオレフィン樹脂組成物、これらに発泡剤を含有してなる発泡性樹脂組成物およびそれらよりなる成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリオレフィンは、安価で物理的特性にすぐれていることから、各種成形体などに広く利用されている。

【0003】しかしながら、たとえばポリプロピレンには、溶融時の粘度および張力が小さいため、シートの真空成形性(以下、熱成形性という)、カレンダー成形性、ブロー成形性、発泡成形性などの加工性に劣り、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ABS樹脂などと比較して剛性および低温での耐衝撃性が小さく、また、表面性(表面光沢)、硬度、塗布性などに劣るなどといった特性の面でも欠点がある。

【0004】前記ポリプロピレンの加工性や特性を改良する目的で、一般にポリエチレンなどが機械的に混合されているが、加工性や特性の改良効果が不充分であるため、多量のポリエチレンが必要とされ、えられる混合物の剛性が低下するという欠点がある。また、ポリプロピレンの分子量を大きくすることにより、その溶融時の粘度および張力を改良する試みが行なわれているが、分子量が大きいポリプロピレンは、その重要な加工法の1つである押出成形が困難であるという大きな問題がある。

【0005】また、ポリエチレンに未架橋のアクリル系重合体を添加し、その加工性や特性を改良することが提案されているが(米国特許第4156703号明細書)、両者の相溶性が不充分であり、またアクリル系重合体が未架橋であるため、カレンダー成形時、押出成形時などに、該アクリル系重合体がポリオレフィンから分離し、カレンダーのロール面、押出機のダイス面などに

6

付着し(以下、このことをプレートアウトという)、かえって加工性や特性が低下するという問題がある。

【0006】また、前記ポリプロピレンの熱成形性などの加工性や特性を改良する目的で、炭化水素溶剤中においてポリオレフィンの存在下でメタクリレートモノマーを重合させてえられるポリオレフィン-メタクリレートポリマーおよびメタクリレートがグラフトしたポリオレフィンの混合物をポリプロピレンへ添加する方法が試みられている(特開平2-22316号公報)。しかしながら、このような方法により加工性や特性の改良効果を十分に発現せしめるためには、該混合物が大量に必要であり、そのうえ、高温溶液重合法が用いられるため、製造コストおよび安全性の面で問題がある。さらに、ポリオレフィンの混合時に溶剤を除去する必要がある、作業性、安全性に劣るという問題がある。

【0007】さらに、別の方法として、水性懸濁液中、ポリプロピレン粒子の存在下でポリプロピレンが実質的に溶融しない温度でビニル単量体を重合させ(特公昭58-53003号公報)、えられたポリプロピレン粒子を含むビニル重合体粒子をポリプロピレンに添加することにより、ポリプロピレンの熱成形性などの加工性や特性を改良しようとする試みがなされている(特公昭59-14061号公報)。

【0008】前記ポリプロピレン粒子を含むビニル重合体粒子は、ポリプロピレンへの添加時に微少分散単位が混合物中で凝集することなく、均質に分散することの特徴とするものであるが、ポリプロピレンとの相溶性が不充分であり、かかるポリプロピレン粒子を含むビニル重合体をポリプロピレンに対して単に均質に微少分散させるだけでは、ポリプロピレンの加工性や特性の改良効果が実質的に不充分であるという問題がある。

【0009】さらに、ポリプロピレンの耐衝撃性を改良する目的で、一般にエチレン-プロピレンゴムなどのゴム成分を機械的に混合させて導入する方法、ブロック共重合させて導入する方法などが行なわれているが、ゴム成分を機械的に混合させて導入する方法やブロック共重合させて導入する方法は、分散粒子径のコントロールが困難であるため、ゴム成分の使用効率が低く、耐衝撃性の改良効果が不充分となる。また、この結果、多量のゴム成分が必要とされ、えられる混合物の剛性が低下するという欠点がある。さらに、分散しているゴム成分の粒子径が大きいことに起因して、表面光沢が低下するという欠点がある。

【0010】従来、ポリ塩化ビニル系樹脂などにおいて耐衝撃性の改良剤として広く用いられているコア-シェル型の変性剤は、あらかじめ設定した粒子径のゴム成分(コア層)を効率よく分散させることができ、剛性の低下をおさえて耐衝撃性を改良することができるものである。しかしながら、非極性であるポリオレフィンに対しては、該コア-シェル型の変性剤は、相溶性が小さく、

10

20

30

40

50

ほとんど使用することができないという問題がある。

【0011】そこで、ポリオレフィンに、特定の相溶化剤の存在下で前記コアシェル型の変性剤を添加することが提案されているが（特開平3-185037号公報、米国特許第4997884号明細書）、前記相溶化剤の合成工程が複雑であり、該相溶化剤の使用によるコストアップや、系が複雑になるなどの問題がある。

【0012】このように、すぐれた加工性、耐衝撃性、剛性、表面性などの特性を同時に満足するポリオレフィン系樹脂はいまだ提案されていないのが実状であり、かかる加工性および特性を同時に満足するポリオレフィン系樹脂の開発が待ち望まれている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリオレフィンに添加したばあいには、ポリオレフィンの成形性、加工時の熱安定性を向上させ、ポリオレフィンの加工性を改良し、また、極性の異なる樹脂の混合物に加えたばあいには、相溶性を高めるという効果を有し、さらに、そのもの自体を成形したばあいには、すぐれた加工性、耐衝撃性、剛性、表面性および熱安定性を同時に呈する成形体を与える改質ポリオレフィン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0014】また、本発明は、前記改質ポリオレフィン系樹脂組成物を配合することにより、すぐれた加工性を有し、耐衝撃性、剛性、表面性および熱安定性を同時に呈する成形品を与えるポリオレフィン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0015】さらに、本発明は、前記改質ポリオレフィン系樹脂組成物を成形してえられる、すぐれた耐衝撃性、剛性、表面性などを呈する押出成形体、カレンダー加工成形体、フィルムまたはシート状成形体、真空成形体、圧空成形体、中空成形体、射出成形体を提供することを目的とする。

【0016】さらに、本発明は前記ポリオレフィン系樹脂組成物を成形してえられる、すぐれた耐衝撃性、剛性、表面性などを呈する押出成形体、カレンダー加工成形体、フィルムまたはシート状成形体、真空成形体、圧空成形体、中空成形体、射出成形体を提供することを目的とする。

【0017】さらに、本発明は、前記改質ポリオレフィン系樹脂組成物に発泡剤を配合してえられる、発泡体にしたばあいにすぐれた耐衝撃性、剛性、表面性を呈する改質ポリオレフィン系発泡性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0018】さらに、本発明は、前記ポリオレフィン系樹脂組成物に発泡剤を配合してえられる、発泡体にしたばあいにすぐれた耐衝撃性、剛性、表面性を呈するポリオレフィン系発泡性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0019】さらに、本発明は改質ポリオレフィン系発

泡性樹脂組成物またはポリオレフィン系発泡性樹脂組成物からなるすぐれた耐衝撃性、剛性、表面性を呈する発泡体を提供することを目的とする。

【0020】さらに、本発明は、改質ポリオレフィン系樹脂組成物を配合することにより極性の異なる樹脂の相溶性が向上された樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、結晶性ポリオレフィン（a）100部（重量部、以下同様）の存在下にビニル系単量体成分（b）1～500部を重合してなる変性ポリオレフィン（A）100部に対して、（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物および（または）（メタ）アクリル基含有硫黄系化合物（B）0.01～20部ならびにフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種（C）0～20部を混合させてなる改質ポリオレフィン系樹脂組成物、好ましくは、結晶性ポリオレフィン（a）100部に対してビニル系単量体成分（b）1～500部および該ビニル系単量体成分（b）100部に対してラジカル重合開始剤（c）0.01～10部を含有した水性懸濁液をそのまままたはビニル系単量体成分（b）が実質的に重合しない条件下で加熱して、該ビニル系単量体成分（b）を該結晶性ポリオレフィン（a）に含浸させ、さらに該水性懸濁液を該結晶性ポリオレフィン（a）の結晶部分が実質的に融解を開始する温度以上の温度に加熱し、ビニル系単量体成分（b）を重合させてなる変性ポリオレフィン（A）100部に対して、（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物および（または）（メタ）アクリル基含有硫黄系化合物（B）0.01～20部、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種（C）0～20部を混合させてなる改質ポリオレフィン樹脂組成物、ポリオレフィン（D）100部に対して、前記改質ポリオレフィン系樹脂組成物（E）、前記好ましい改質ポリオレフィン系樹脂組成物または後述するさらに好ましい改質ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれか0.01～100部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物、ポリオレフィン（D）100部に対して、前記改質ポリオレフィン系樹脂組成物（E）、前記好ましい改質ポリオレフィン系樹脂組成物または後述するさらに好ましい改質ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれか0.01～100部および無機充填剤（F）0.1～1000部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物、ポリオレフィン（D）100部に対して、前記改質ポリオレフィン系樹脂組成物（E）、前記好ましい改質ポリオレフィン系樹脂組成物または後述するさらに好ましい改質ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれか0.01～100部、（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物および（または）（メタ）アクリ

ル基含有硫黄系化合物(B)0.01~20部および(または)フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種(C)0~20部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物、ポリオレフィン(D)100部に対して、前記改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)、前記好ましい改質ポリオレフィン系樹脂組成物または後述するさらに好ましい改質ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれか0.01~100部、無機充填剤(F)0.1~100部、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)0.01~20部および(または)フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種(C)0~20部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物、前記各種改質ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれかまたは前記各種ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれかからなる押出成形またはカレンダー加工成形してなる成形体、前記各種改質ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれかまたは前記各種ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれかからなるフィルムまたはシート状成形体、前記フィルムまたはシート状成形体のいずれかに真空成形または圧空成形してなる成形体、前記各種改質ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれかまたは前記各種ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれかからなる中空成形体、前記各種改質ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれかまたは前記各種ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれかからなる射出成形体、前記各種改質ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれかまたは前記各種ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれか100部に対して発泡剤1~50部を配合してなる発泡性樹脂組成物、前記各種発泡性樹脂組成物のいずれかからなる発泡体、少なくとも1種の無極性ポリマーと少なくとも1種の極性ポリマーとの配合物100部当り、前記各種改質ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれか0.1~10部を配合した組成物であって、前記各種改質ポリオレフィン系樹脂組成物のいずれかなしの無極性ポリマーと極性ポリマーとの配合物より相溶性にすぐれている樹脂組成物に関する。

【0022】

【作用および実施例】本発明の改質ポリオレフィン系樹脂組成物は、前述のごとく、結晶性ポリオレフィン(a)100部の存在下にビニル系単量体成分(b)1~500部を重合させてなる変性ポリオレフィン(A)100部に対して、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)0.01~20部ならびにフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤のうちの少なくとも1種(C)0~20部を混合したものである。

【0023】前記(A)成分である結晶性ポリオレフィ

ン(a)100部の存在下にビニル系単量体成分(b)1~500部を重合させてなる変性ポリオレフィン

(A)は、改質ポリオレフィン系樹脂組成物単独で成形品を製造するにあいには、加工性、耐衝撃性、剛性、表面性、熱安定性の良好な成分としての役割をはたすようにするため、また、改質ポリオレフィン系樹脂組成物をポリプロピレンなどと混合してポリオレフィンの改質剤として使用するにあいには、加工性、耐衝撃性、剛性、表面性、熱安定性を改良する改質剤としての役割をはたすようにするために使用する成分である。

【0024】変性ポリオレフィン(A)は、一般に結晶性ポリオレフィン(a)にビニル系単量体成分(b)の一部がグラフトしており、主にそのグラフト共重合体により加工性などの改良効果を発現するものであるが、そのグラフト共重合体の性能を十分に発現させるという点から、ゲル分をできるだけ少なくし、分散性をよくするようにしたものが好ましい。

【0025】変性ポリオレフィン(A)を製造する際に使用する結晶性ポリオレフィン(a)は、変性ポリオレフィン(A)に要求される加工性、耐衝撃性、剛性、表面性、熱安定性を改良するという効果を発現させるために、ポリオレフィン(D)中に分散しやすくするための成分であり、ポリオレフィン(D)と相溶性のすぐれたものが好ましい。

【0026】一方、ビニル系単量体成分(b)は、変性ポリオレフィン(A)における加工性などを改良するという効果を発現させるグラフト共重合体を形成するという役割をはたすようにするための成分であり、結晶性ポリオレフィン(a)との共重合性の大きいものが好ましい。

【0027】結晶性ポリオレフィン(a)100部に対するビニル系単量体成分(b)の使用割合は、加工性などの改良効果を発現させるグラフト共重合体を形成するという点から1~500部であるが、最小量が5部以上、さらには10部以上であるのが加工性を改良するという効果を発現しうるグラフト共重合体が形成しやすいという点から好ましい。また、最大量は200部以下、さらには100部以下であるのが重合時の安定性(凝集、融着、塊状化を生じさせない)の点から好ましい。

【0028】前記結晶性ポリオレフィン(a)の具体例としては、結晶性を有する、たとえばプロピレン単独重合体(たとえばアイソタクチックポリプロピレン、シンジタクチックポリプロピレンなど)、プロピレン75%(重量%、以下同様)以上を含有する単量体成分を重合してえられたプロピレン系ポリオレフィン(たとえばエチレン、 α -オレフィン、エチレン性不飽和単量体などの1種以上との共重合体など、具体例としては、たとえばプロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体など)、エチレン単独重合体(たとえば高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレ

ン、線状低密度ポリエチレンなど)、 α -オレフィン単独重合体(たとえばポリ-1-ブテン、ポリイソブチレン、ポリメチルペンテンなど)、エチレン-プロピレンゴムなどのゴム状体などがあげられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。前記結晶性ポリオレフィン(a)のなかでも、えられる改質ポリオレフィン系樹脂組成物が、後述するポリオレフィン(D)、とくにプロピレン系ポリオレフィンとの相溶性にすぐれ、加工性の改良効果を充分に発現するという点からプロピレン75%以上を含有する単量体成分を重合してえられたプロピレン系ポリオレフィンが好ましく、プロピレン90%以上を含有する単量体成分を重合してえられたプロピレン系ポリオレフィンがさらに好ましい。

【0029】また、前記結晶性ポリオレフィン(a)の形状や存在の仕方などにはとくに限定がなく、たとえば平均粒径が1~5mm程度のペレット、平均粒径が200~1000 μ m程度のパウダー、これらが水媒体中に分散したラテックスやディスパージョンなどがあげられる。これらのうちでは、汎用性があるという点から平均粒径が1~5mm程度のペレットであるのが好ましい。

【0030】また、前記ビニル系単量体成分(b)の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系化合物;メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシルなどのたとえばアルキル基の炭素数が1~22であるメタクリル酸アルキルエステル;アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシルなどのたとえばアルキル基の炭素数が1~22であるアクリル酸アルキルエステル;アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物や、これらと共重合可能な、無水マレイン酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリルアミド、アクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレートなどの酸無水物基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシ基などの反応性官能基を有する他のビニル系単量体などがあげられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0031】また、変性ポリオレフィン(A)の熱安定性を向上させる目的で、後述する(B)成分であるメチルチオメチル(メタ)アクリレート、エチルチオメチル(メタ)アクリレート、メチルチオエチル(メタ)アクリレート、エチルチオエチル(メタ)アクリレートなどのアルキルチオアルキル(メタ)アクリレートや、2- α -ブチル-6-(3- α -ブチル-2-ヒドロキシ-

5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル(メタ)アクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ- α -ペンチルフェニル)エチル]-4,6- α -ペンチルフェニル(メタ)アクリレートなどのフェノール基を有する(メタ)アクリレートの少なくとも一種を前記(b)成分とともに用いることもできる。

【0032】前記変性ポリオレフィン(A)の熱安定性を向上させる目的で用いるアルキルチオアルキル(メタ)アクリレートおよび(または)フェノール基を有する(メタ)アクリレートは、前記ビニル系単量体成分(b)および(B)成分の合計量に対して0.01~10%含有させることができ、このばあい、(B)成分は合計量が変性ポリオレフィン(A)100部に対して0.01~20部の範囲になるように用いられたい。

【0033】なお、本発明においては、後述するポリオレフィン(D)との混合時に加工性の改良効果をより充分に発現しうる改質ポリオレフィン系樹脂組成物をうるため、また、用いる単量体成分の汎用性およびコストの面を考慮すると、前記ビニル系単量体成分(b)のなかでも、芳香族ビニル系化合物、アルキル基の炭素数が1~22、なかんづく1~4であるメタクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1~22、なかんづく1~8であるアクリル酸アルキルエステルおよび不飽和ニトリル化合物から選ばれた少なくとも1種80%以上ならびにこれらと共重合可能な前記他のビニル系単量体20%以下からなるものが好ましく、スチレン、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸n-ブチルから選ばれた少なくとも1種80%以上ならびにこれらと共重合可能な他のビニル系単量体20%以下からなるものがさらに好ましく、スチレン、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸n-ブチルがとくに好ましい。

【0034】前記変性ポリオレフィン(A)の製法などにはとくに限定はなく、たとえば懸濁重合法、溶液重合法などがある。なかでも懸濁重合法、すなわち結晶性ポリオレフィン(a)100部に対してビニル系単量体成分(b)1~500部および該ビニル単量体成分(b)100部に対してラジカル重合開始剤(c)0.01~10部を含有した水性懸濁液を、ばあいによりビニル系単量体成分(b)が実質的に重合しない条件下で加熱して、該ビニル系単量体成分(b)を結晶性ポリオレフィン(a)に含浸させ、さらに該水性懸濁液を該結晶性ポリオレフィン(a)の結晶部分が実質的に融解を開始する温度以上の温度に加熱し、ビニル系単量体成分(b)を重合させる方法が、製造コストおよび安全性の点から好ましい。

【0035】前記のごとき方法により製造された変性ポリオレフィン(A)を用いて改質ポリオレフィン系樹脂組成物を調製すると、加工性、耐衝撃性、剛性、表面性、熱安定性の改良に一層すぐれるという特徴を有する改質ポリオレフィン系樹脂組成物をうるることができる。

【0036】前記ラジカル重合開始剤(c)にはとくに限定はないが、実質的に熔融状態にある結晶性ポリオレフィン(a)にラジカル開始点を発生させ、またビニル系単量体成分(b)の重合やグラフト化を効率よく進行させることができるという点から、約50~200℃における半減期が1時間程度のものであることが好ましい。また、後述するポリオレフィン(D)との混合時に加工性の改良効果をより充分に発現しうる改質ポリオレフィン系樹脂組成物をうるためには、油性で、高い水素引き抜き性を有するものが好ましい。

【0037】前記ラジカル重合開始剤(c)の好ましい具体例としては、たとえばアセチルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、トープチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキシド(72℃)、トープチルパーオキシマレイン酸、1-ヒドロキシ-1-ヒドロパーオキシジシクロヘキシルパーオキシド、1, 1-ビス(トープチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(87℃)、トープチルパーオキシクロトネート、2, 2-ビス(トープチルパーオキシブタン)(103℃)、トープチルパーオキシイソプロピルカーボネート(99℃)、トープチルパーオキシビバレート(55℃)、ラウロイルパーオキシド(62℃)、トープチルパーオキシイソブチレート(77℃)、ジ-トープチルパーオキシド(124℃)、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(65℃)、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン(66℃)、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン(100℃)、トープチルパーオキシアセテート(103℃)、2, 5-ジメチル-ジ(ヒドロパーオキシ)ヘキサン、トープチルヒドロパーオキシド(167℃)、トープチルクミルパーオキシド(121℃)、p-メンタンヒドロパーオキシド(128℃)、メチルエチルケトンパーオキシド(105℃)、ジ-トープチルパーオキシフタレート、トープチルパーオキシベンゾエート(104℃)、ジクミルパーオキシド(117℃)、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(トープチルパーオキシ)ヘキサン(118℃)、2, 4-ペンタンジオンパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリルなどがあげられる。なかでもジ-トープチルパーオキシド、トープチルパーオキシベンゾエートなどがとくに好ましい。これらは単独または2種以上併用しうる。なお、前記具体例のうちの()の中に10時間半減期温度を示した。

【0038】前記ビニル系単量体成分(b)が実質的に重合しない条件下での加熱とは、T-50~T-10℃、好ましくはT-40~T-10℃で表わされる温度(Tはラジカル重合開始剤(c)の10時間半減期温度(℃)を示す)に加熱することをいう。前記水性懸濁液をかける温度に加熱することによってビニル系単量体成

分(b)が結晶性ポリオレフィン(a)に含浸されやすくなり、ビニル系単量体成分(b)が結晶性ポリオレフィン(a)に対して別の独立した分散粒子を形成し、そのまま重合が進行することが抑制されるようになるため好ましい。

【0039】なお、このような加熱の時間は、用いる結晶性ポリオレフィン(a)、ビニル系単量体成分(b)の種類などによって異なるため一概には決定することができないが、前記水性懸濁液を一定時間このような温度に加熱することによってビニル系単量体成分(b)がほぼ100%結晶性ポリオレフィン(a)に含浸されるという観点から、通常5時間程度以下、さらには0.5~2時間程度であることが好ましい。

【0040】また、前記結晶性ポリオレフィン(a)の結晶部分が実質的に融解を開始する温度以上の温度に加熱するとは、結晶性ポリオレフィン(a)について、DSC測定法によって昇温速度10℃/分でチッ素気流下(40ml/分)、室温から完全に融解する温度まで昇温し、測定の結果えられた融解開始温度および融点(融解曲線におけるピークの頂点に相当する温度)の中間の温度よりも高い温度に加熱することをいう。

【0041】なお、かかる温度に加熱する時間は、用いる結晶性ポリオレフィン(a)、ビニル系単量体成分(b)の種類などによって異なるため一概には決定することができないが、通常0.5~10時間程度であることが好ましい。

【0042】結晶性ポリオレフィン(a)の結晶部分が実質的に融解を開始する温度より低い温度に加熱したばあいには、ビニル系単量体成分(b)同士の重合は進行するが、結晶性ポリオレフィン(a)に対してビニル系単量体成分(b)が充分にグラフトしないため、結晶性ポリオレフィン(a)中にビニル系単量体成分(b)が重合した重合体を微小分散させることはできるものの、加工性の改良効果を充分に発現せしめる改質ポリオレフィン系樹脂組成物をうることが困難となる傾向がある。

【0043】一方、前記したように、結晶性ポリオレフィン(a)の結晶部分が実質的に融解を開始する温度以上に加熱したばあいには、結晶性ポリオレフィン(a)における非結晶部分の割合が増加し、ビニル系単量体成分(b)同士の重合と同時に、とくに結晶性ポリオレフィン(a)の非結晶部分に対してビニル系単量体成分(b)が充分にグラフトし、加工性の改良効果を充分に発現せしめる改質ポリオレフィン系樹脂組成物をうることが容易となる。

【0044】前記加熱温度は、結晶性ポリオレフィン(a)における非結晶部分の割合を増大させて非結晶部分に対するビニル系単量体成分(b)のグラフト化を促進させ、なおかつ過剰加熱によるポリオレフィン鎖の切断やゲル化が過度に起こらないという点から、融点±20℃、なかんづく融点±10℃であることが好ましい。

なお、代表的な結晶性ポリオレフィン(a)の融点は、ポリプロピレンが約160~170℃、プロピレン系ポリオレフィンが約135~150℃、ポリエチレンが約138℃などである。

【0045】前記のごとく、本発明の改質ポリオレフィン系樹脂組成物は、ビニル系単量体成分(b)がグラフトされた変性ポリオレフィン(A)を含有していることが特徴であり、後述するポリオレフィン(D)との混合時にビニル系単量体成分(b)の重合体を均一微小に分散させることもできるが、かかるビニル系単量体成分(b)の重合体の均一微小分散が加工性の改良効果の発現に及ぼす影響よりも、ビニル系単量体成分(b)がグラフトされたポリオレフィンが加工性の改良効果の発現に及ぼす影響のほうが大きい。

【0046】前記水性懸濁重合法による具体的な製法は、系中に結晶性ポリオレフィン(a)が存在する点以外は通常的水性懸濁重合法と同様である。たとえば水、懸濁剤、乳化剤、分散剤などを適宜用い、結晶性ポリオレフィン(a)を懸濁させて重合させればよく、これらの種類および量には、製造工程における温度、圧力、攪拌などの各条件のもとで、各成分の反応混合物からなる水性懸濁重合物が過度に凝集、融着などしない程度に安定な状態に保たれる限り、とくに限定がない。

【0047】これらの種類および量の好ましい具体例としては、結晶性ポリオレフィン(a)100部に対して、分散剤としてリン酸カルシウム1.5部程度、乳化剤としてラテムルPS(花王(株)製)0.05部程度用いる例があげられる。

【0048】また、グラフト共重合体の枝の分子量を最適化するために、通常用いられるn-ドデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤、p-ベンゾキノ、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルの重合禁止剤、重合抑制剤などを適量用いることもできる。

【0049】該水性懸濁重合法でえられる反応生成物は、通常、グラフト共重合体、グラフトされていないポリオレフィン、グラフトしていないビニル系単量体(b)が重合した重合体(以下、ビニル系重合体ともいう)を成分として含有する。これら成分中におけるグラフト共重合体の1次構造は、反応生成物における組成物の分別、分析を行うことにより推定できる。

【0050】たとえば、キシレンなどの炭化水素系溶媒に反応生成物を加熱溶解し、必要であればメチルエチルケトンなどのビニル系重合体の良溶媒を添加し、そのうち該溶液を冷却することにより、グラフト共重合体とグラフトされていないポリオレフィンの混合物と、グラフトしていないビニル系重合体とを、それぞれ沈殿物、溶液中の溶解物として分別することができる。

【0051】分別されたグラフトしていないビニル系重合体を精製し、その重量を測ることにより、もしくは、分別されたグラフト共重合体とグラフト化されていない

ポリオレフィンの混合物を精製し、元素分析などを行うことにより、グラフト率やグラフト共重合体におけるビニル系重合体枝の含有量が測定できる。

【0052】さらには、分別されたグラフトしていないビニル系重合体を精製し、その分子量を測定することにより、グラフト共重合体の枝の分子量が推定できる。なお、本発明においては、(グラフト共重合体の枝の分子量)=(グラフトしていないビニル系重合体の分子量)とした。

10 【0053】通常、該水性懸濁重合法においてえられたグラフト共重合体の枝の分子量は、GPC測定におけるポリスチレン換算値において、重量平均分子量として約1000~200000と、触媒種、量、重合温度、単量体の種類、濃度、連鎖移動剤、重合禁止剤や重合抑制剤の微量の併用など、重合に関する様々な条件を調整することによって調整可能であるが、本発明において、ポリオレフィンの加工性改良効果をとくに有効に発現させるグラフト共重合体の枝の重量平均分子量は、好ましくは10000~1000000である。

20 【0054】また、通常、該水性懸濁重合法においてえられた反応生成物中のグラフト共重合体におけるビニル系重合体の枝の含有率は、反応生成物全体に対する重量比で約0.1~30%である。

【0055】該水性懸濁重合法においてえられた反応生成物を電子顕微鏡で観察すると、重合処方によって異なるが、ポリオレフィン中に平均分散粒径約0.01~10μm程度のドメイン、小さいものでは約0.01~0.08μmのドメインで均質微小に分散したビニル系重合体が確認できる。これは主にグラフトしていないビニル系重合体と推定される。また、グラフト共重合体での分散状態は電子顕微鏡では観察できなかった。

【0056】前記(B)成分である(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)は、加工時の熱により生成するポリマーラジカルを安定化するために使用される成分であり、このまま使用するばあい、(B)成分中の(メタ)アクリル基によってポリマーラジカルをトラップし、そのうち(B)成分中のフェノール系基および(または)硫黄系基によってラジカルが安定化する。

40 (B)成分のこのような作用により、改質ポリオレフィン系樹脂組成物中において、結晶性ポリオレフィン(a)の酸化劣化による主鎖切断を抑制し、また、後述するポリオレフィン(D)との混合時にポリオレフィン(D)の酸化劣化を抑制する安定剤としての作用を有する。このような作用の結果、改質ポリオレフィン系樹脂組成物、さらにはポリオレフィン系樹脂組成物の成形加工時の加工性、成形品の耐衝撃性、剛性、表面性などの物性低下を十分に抑制しうるなどの効果がえられる。

【0057】前記(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物の具体例としては、2-tert-ブチル-6-(3-

ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル(メタ)アクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ベンチルフェニル)エチル]-4, 6-*tert*-ベンチルフェニル(メタ)アクリレートなどのフェノール基を有する(メタ)アクリルエステルなどがあげられる。

【0058】また、前記(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物の具体例としては、メチルチオメチル(メタ)アクリレート、エチルチオメチル(メタ)アクリレート、メチルチオエチル(メタ)アクリレート、エチルチオエチル(メタ)アクリレートなどのアルキルチオアルキル(メタ)アクリレートなどがあげられる。

【0059】本発明の改質ポリオレフィン系樹脂組成物には、(C)成分として、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤のうちの少なくとも1種が含まれる。

【0060】前記(C)成分は、(B)成分とともに熱安定性の向上のために使用される成分である。(C)成分のこのような作用により、改質ポリオレフィン系樹脂組成物中において、結晶性ポリオレフィン(a)の酸化劣化による主鎖切断を抑制し、また後述するポリオレフィン(D)との混合時にポリオレフィン(D)の酸化劣化を抑制する安定剤としての作用を有する。このような作用の結果、改質ポリオレフィン系樹脂組成物、さらにはポリオレフィン系樹脂組成物の成形加工時の加工性、成形品の耐衝撃性、剛性、表面性などの物性低下を十分に抑制しうるなどの効果がえられる。

【0061】前記フェノール系酸化防止剤の具体例としては、テトラキス{メチレン-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタン、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコールビス{3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}、ペンタエリスリチル-テトラキス{3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}、3, 9-ビス[2-(3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなどのヒンダードフェノール系化合物、リン系酸化防止剤の具体例としては、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(ノニルフェニル)-ジノニルフェニルホスファイトなどのホスファイト系化合物、硫黄系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジ-*tert*-ブチルジスル

イドなどの硫黄含有有機エステルなどがあげられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0062】前記(C)成分のなかでもホスファイト系化合物、硫黄含有有機エステルとして、それぞれトリスノニルフェニルホスファイト、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネートがとくに好ましい。

【0063】本発明の改質ポリオレフィン系樹脂組成物を構成する前記(A)成分、(B)成分および(C)成分の配合割合は、(A)成分100部に対して(B)成分0.01~20部および(C)成分0~20部である。(B)成分の配合割合が0.01部未満であるばあいには、安定化効果が低く、十分な熱安定性がえられない。また、20部をこえるばあいには、えられる樹脂組成物の機械的強度などの物性や表面性の低下を惹き起こす。また、(C)成分の配合割合が20部をこえるばあいには、えられる樹脂組成物の機械的強度などの物性や表面性の低下を惹き起こす。

【0064】なお、(C)成分が0のばあい(A)成分と(B)成分との組成物となるが、このばあいには(B)成分により成形加工時における熱による(A)成分の劣化を抑制するという効果がえられる。

【0065】一方、(A)成分、(B)成分および(C)成分を含む組成物のばあい、(C)成分を用いることによる(B)成分との相乗効果および成形加工後の成形体の常温における長期的な酸化劣化を抑制するという効果が良好になる。

【0066】前記(B)成分の配合割合の好ましい最小量は0.05部以上、さらには0.1部以上であり、このばあいには(A)成分の酸化劣化による主鎖切断をより抑制するという効果がえられる。また、配合割合の好ましい最大量は10部以下、さらには5部以下であり、このばあいには機械的強度などの物性や表面性の低下を起さず、すぐれた熱安定性を呈するという効果がえられる。前記観点から、(B)成分の配合割合は、たとえば好ましくは0.05~10部、さらに好ましくは0.1~5部である。

【0067】また、前記(C)成分を用いるばあいの好ましい最小量は0.05部以上、さらには0.1部以上であり、このばあいには前記(C)成分を用いるばあいの効果が良好にえられる。また、配合割合の好ましい最大量は10部以下、さらには5部以下であり、このばあいには機械的強度などの物性や表面性の低下を起さず、(B)成分との相乗効果によりすぐれた熱安定性を呈するという効果がえられる。前記観点から、(C)成分の配合割合は、たとえば好ましくは0.05~10部、さらに好ましくは0.1~5部である。

【0068】前記(A)成分、(B)成分および(C)成分からなる本発明の改質ポリオレフィン系樹脂組成物の調製法にはとくに限定はないが、(A)成分に(B)

成分を配合する具体的な方法としては、たとえば（Ｂ）成分を、（Ａ）成分の重合前に重合反応系に添加する方法、重合中に添加する方法、重合後添加する方法、また、（Ａ）成分単離後に添加する方法などの方法があげられる。

【0069】前記重合前または重合中に添加するばあいの重合方法は、前記懸濁重合法が簡易かつ安全という点から好ましく、このばあい、（Ｂ）成分は前記ビニル系単量体成分（ｂ）と同様に重合される。このばあい、（Ｂ）成分の前記水性懸濁液への添加時期は、ビニル系単量体成分（ｂ）を結晶性ポリオレフィン（ａ）に含浸させる前が製造（重合）の簡易化という点から好ましい。また、ビニル系単量体成分（ｂ）を結晶性ポリオレフィン（ａ）に含浸させたのち、ビニル系単量体成分（ｂ）が実質的に重合する前がビニル系単量体成分（ｂ）の結晶性ポリオレフィン（ａ）への含浸率の点から好ましい。

【0070】さらに、（Ｂ）成分の添加時期としてはビニル系単量体成分（ｂ）を重合させたのち、単離前に添加することがビニル系単量体成分（ｂ）の結晶性ポリオレフィン（ａ）へのグラフト率の点から好ましい。また、重合終了後、（Ａ）成分単離後に添加するのが成形加工条件に合わせて（Ｂ）成分の配合量を調整できるという点から好ましい。

【0071】以上の添加時期の中でも重合終了後（Ａ）成分単離後に添加するのが、成形加工条件に合わせて（Ｂ）成分の配合量を調整できるという理由から、とくに好ましい。

【0072】前記混合方法の具体的態様にはとくに限定はないが、重合系においては通常の攪拌混合などが適用され、（Ａ）成分単離後においてはヘンシェルミキサーなどを用いるドライブレンド法またはラボプラストミルなどを用いる溶融混練法が適用される。

【0073】なお、ビニル系単量体成分（ｂ）が重合する際に（Ｂ）成分が用いられるばあいには、（Ｂ）成分はビニル系単量体成分（ｂ）および（Ｂ）成分の合計量に対して０．０１～１０％、なかんづく０．１～５％含有されていることが熱安定性の改良の点から好ましい。

【0074】（Ｂ）成分の中でもアルキルチオアルキル（メタ）アクリレートおよび（または）フェノール基を有する（メタ）アクリルエステルのばあいに、前記（Ｂ）成分とビニル系単量体成分（ｂ）との使用割合にすることが熱安定性の改良への効果が大きいという点から好ましい。

【0075】一方、（Ｃ）成分を（Ａ）成分、さらには（Ａ）成分および（Ｂ）成分とに配合する方法にもとくに限定はなく、たとえば（Ｃ）成分を、（Ａ）成分の重合前に単独で、または（Ｂ）成分とともに重合反応系に添加しても、重合中に添加しても、重合後添加しても、また、（Ａ）成分、さらには（Ａ）成分および（Ｂ）成

分単離後に添加してもよい。

【0076】前記重合前または重合中に添加するばあいの重合方法は、前記懸濁重合法が（Ｂ）成分のばあいと同様の理由から好ましい。このばあい、（Ｃ）成分などの前記水性懸濁液への添加時期は、ビニル系単量体成分（ｂ）を結晶性ポリオレフィン（ａ）に含浸させる前が（Ｂ）成分のばあいと同様の理由から好ましい。また、ビニル系単量体成分（ｂ）を結晶性ポリオレフィン（ａ）に含浸させたのち、ビニル系単量体成分（ｂ）が実質的に重合する前が、（Ｂ）成分のばあいと同様の理由から好ましい。

【0077】さらに、（Ｃ）成分の添加時期としてはビニル系単量体成分（ｂ）を重合させたのち、単離前に添加することが、（Ｂ）成分のばあいと同様の理由から好ましい。また、重合終了後、（Ａ）成分単離後に添加するのが、（Ｂ）成分のばあいと同様の理由から好ましい。

【0078】以上の添加時期の中でも重合終了後（Ａ）成分単離後に添加するのが、成形条件に合わせて（Ｃ）成分の配合量を調整できるという理由から、とくに好ましい。

【0079】前記配合方法の具体的態様にはとくに限定はないが、重合系においては通常の攪拌混合などが適用され、（Ａ）成分単離後においてはヘンシェルミキサーなどを用いるドライブレンド法またはラボプラストミルなどを用いる溶融混練法が適用される。

【0080】以上のようにしてえられた本発明の改質ポリオレフィン系樹脂組成物は、外観が結晶性ポリオレフィン（ａ）の外観と同様のものであり、（Ｂ）成分および（または）（Ｃ）成分をパウダーでドライブレンド法により混合したものはパウダーとの混合物である。

【0081】以上で改質ポリオレフィン系樹脂組成物について請求項１、２に記載の組成物を中心に説明を行ってきたが、いまだ十分に説明されていない組成物のうち主要な組成物の各構成要件の組み合わせやその効果などについて、すでに説明された組成物とともに以下に記載する。

【0082】発明１

結晶性ポリオレフィン（ａ）１００部の存在下にビニル系単量体成分（ｂ）１～５００部を重合させてなる変性ポリオレフィン（Ａ）１００部に対して、（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物および（または）（メタ）アクリル基含有硫黄系化合物（Ｂ）０．０１～２０部ならびにフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも１種（Ｃ）０～２０部を混合させてなる改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0083】発明２

変性ポリオレフィン（Ａ）が、結晶性ポリオレフィン（ａ）１００部に対してビニル系単量体成分（ｂ）１～

21

500部および該ビニル系単量体成分(b)100部に対してラジカル重合開始剤(c)0.01~10部を含有した水性懸濁液を、ビニル系単量体成分(b)が実質的に重合しない条件下で加熱せずにまたは実質的に重合しない条件下で加熱して、該ビニル系単量体成分(b)を該結晶性ポリオレフィン(a)に含浸させ、さらに該水性懸濁液を該結晶性ポリオレフィン(a)の結晶部分が実質的に融解を開始する温度以上の温度に加熱し、ビニル系単量体成分(b)を重合させてなるものである発明1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0084】発明3-1

ビニル系単量体成分(b)が、芳香族ビニル系化合物、アルキル基の炭素数が1~22であるメタクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1~22であるアクリル酸アルキルエステルおよび不飽和ニトリル化合物から選ばれた少なくとも1種80%以上ならびにこれらと共重合可能な他のビニル系単量体20%以下からなる成分である発明1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0085】発明3-2

ビニル系単量体成分(b)が、芳香族ビニル系化合物、アルキル基の炭素数が1~22であるメタクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1~22であるアクリル酸アルキルエステルおよび不飽和ニトリル化合物から選ばれた少なくとも1種80%以上ならびにこれらと共重合可能な他のビニル系単量体20%以下からなる成分である発明2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0086】発明4-1

ビニル系単量体成分(b)が、スチレン、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸n-ブチルから選ばれた少なくとも1種80%以上ならびにこれらと共重合可能な他のビニル系単量体20%以下からなる成分である発明1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0087】発明4-2

ビニル系単量体成分(b)が、スチレン、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸n-ブチルから選ばれた少なくとも1種80%以上ならびにこれらと共重合可能な他のビニル系単量体20%以下からなる成分である発明2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0088】発明5-1

ビニル系単量体成分(b)が重合される際に、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)であるアルキルチオアルキル(メタ)アクリレート0.01~10%および(または)フェノール基を有する(メタ)アクリルエステル0.01~10%(いずれもビニル系単量体成分(b)および(B)成分の合計量に対して)がビニル系単量体成分(b)とともに用いられてなる発明1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0089】発明5-2

ビニル系単量体成分(b)が重合される際に、(メタ)

22

アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)であるアルキルチオアルキル(メタ)アクリレート0.01~10%および(または)フェノール基を有する(メタ)アクリルエステル0.01~10%(いずれもビニル系単量体成分(b)および(B)成分の合計量に対して)がビニル系単量体成分(b)とともに用いられてなる発明2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0090】発明6-1

10 水性懸濁液が、ビニル系単量体成分(b)100部に対してラジカル重合開始剤(c)1~10部を含有する水性懸濁液である発明2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0091】発明6-2

水性懸濁液が、ビニル系単量体成分(b)100部に対してラジカル重合開始剤(c)1~10部を含有する水性懸濁液である発明3-2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0092】発明6-3

20 水性懸濁液が、ビニル系単量体成分(b)100部に対してラジカル重合開始剤(c)1~10部を含有する水性懸濁液である発明4-2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0093】発明6-4

水性懸濁液が、ビニル系単量体成分(b)100部に対してラジカル重合開始剤(c)1~10部を含有する水性懸濁液である発明5-2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0094】発明7-1

30 結晶性ポリオレフィン(a)が、プロピレン75%以上を含有する単量体成分を重合してなるプロピレン系ポリオレフィンである発明1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0095】発明7-2

結晶性ポリオレフィン(a)が、プロピレン75%以上を含有する単量体成分を重合してなるプロピレン系ポリオレフィンである発明2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0096】発明7-3

40 結晶性ポリオレフィン(a)が、プロピレン75%以上を含有する単量体成分を重合してなるプロピレン系ポリオレフィンである発明3-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0097】発明7-4

結晶性ポリオレフィン(a)が、プロピレン75%以上を含有する単量体成分を重合してなるプロピレン系ポリオレフィンである発明4-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0098】発明7-5

50 結晶性ポリオレフィン(a)が、プロピレン75%以上

23

を含有する単量体成分を重合してなるプロピレン系ポリオレフィンである発明5-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0099】発明7-6

結晶性ポリオレフィン(a)が、プロピレン75%以上を含有する単量体成分を重合してなるプロピレン系ポリオレフィンである発明6-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0100】発明8-1

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル(メタ)アクリレートおよび(または)2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-*tert*-ペンチルフェニル(メタ)アクリレートである発明1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0101】発明8-2

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル(メタ)アクリレートおよび(または)2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-*tert*-ペンチルフェニル(メタ)アクリレートである発明2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0102】発明8-3

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル(メタ)アクリレートおよび(または)2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-*tert*-ペンチルフェニル(メタ)アクリレートである発明3-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0103】発明8-4

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル(メタ)アクリレートおよび(または)2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-*tert*-ペンチルフェニル(メタ)アクリレートである発明4-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0104】発明8-5

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ

24

シ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル(メタ)アクリレートおよび(または)2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-*tert*-ペンチルフェニル(メタ)アクリレートである発明5-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0105】発明8-6

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル(メタ)アクリレートおよび(または)2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-*tert*-ペンチルフェニル(メタ)アクリレートである発明6-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0106】発明8-7

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル(メタ)アクリレートおよび(または)2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-*tert*-ペンチルフェニル(メタ)アクリレートである発明7-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0107】発明9-1

リン系酸化防止剤が、ホスファイト系化合物の単独または混合物である発明1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0108】発明9-2

リン系酸化防止剤が、ホスファイト系化合物の単独または混合物である発明2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0109】発明9-3

リン系酸化防止剤が、ホスファイト系化合物の単独または混合物である発明3-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0110】発明9-4

リン系酸化防止剤が、ホスファイト系化合物の単独または混合物である発明4-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0111】発明9-5

リン系酸化防止剤が、ホスファイト系化合物の単独または混合物である発明5-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0112】発明9-6

リン系酸化防止剤が、ホスファイト系化合物の単独または混合物である発明6-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

25

【0113】発明9-7

リン系酸化防止剤が、ホスファイト系化合物の単独または混合物である発明7-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0114】発明10-1

硫黄系酸化防止剤が、硫黄含有有機エステル単独または混合物である発明1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0115】発明10-2

硫黄系酸化防止剤が、硫黄含有有機エステル単独または混合物である発明2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0116】発明10-3

硫黄系酸化防止剤が、硫黄含有有機エステル単独または混合物である発明3-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0117】発明10-4

硫黄系酸化防止剤が、硫黄含有有機エステル単独または混合物である発明4-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0118】発明10-5

硫黄系酸化防止剤が、硫黄含有有機エステル単独または混合物である発明5-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0119】発明10-6

硫黄系酸化防止剤が、硫黄含有有機エステル単独または混合物である発明6-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0120】発明10-7

硫黄系酸化防止剤が、硫黄含有有機エステル単独または混合物である発明7-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0121】発明11-1

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-メープチル-6-(3-メープチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジン)-4-メチルフェニルアクリレート、リン系酸化防止剤がトリスノニルフェニルホスファイトの単独または混合物である発明1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0122】発明11-2

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-メープチル-6-(3-メープチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジン)-4-メチルフェニルアクリレート、リン系酸化防止剤がトリスノニルフェニルホスファイトの単独または混合物である発明2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0123】発明11-3

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(ま

26

たは)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-メープチル-6-(3-メープチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジン)-4-メチルフェニルアクリレート、リン系酸化防止剤がトリスノニルフェニルホスファイトの単独または混合物である発明3-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0124】発明11-4

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-メープチル-6-(3-メープチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジン)-4-メチルフェニルアクリレート、リン系酸化防止剤がトリスノニルフェニルホスファイトの単独または混合物である発明4-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0125】発明11-5

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-メープチル-6-(3-メープチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジン)-4-メチルフェニルアクリレート、リン系酸化防止剤がトリスノニルフェニルホスファイトの単独または混合物である発明5-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0126】発明11-6

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-メープチル-6-(3-メープチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジン)-4-メチルフェニルアクリレート、リン系酸化防止剤がトリスノニルフェニルホスファイトの単独または混合物である発明6-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0127】発明11-7

(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)が、2-メープチル-6-(3-メープチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジン)-4-メチルフェニルアクリレート、リン系酸化防止剤がトリスノニルフェニルホスファイトの単独または混合物である発明7-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0128】発明12-1

ビニル系単量体成分(b)を結晶性ポリオレフィン(a)に含浸させる前に、水性懸濁液に(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物、(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種(C)を混合する発明2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0129】発明12-2

ビニル系単量体成分(b)を結晶性ポリオレフィン(a)に含浸させる前に、水性懸濁液に(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物、(メタ)アクリル基含有

28

とも1種(C)を混合する発明9-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0136】發明12-9

ビニル系単量体成分（b）を結晶性ポリオレフィン（a）に含浸させる前に、水性懸濁液に（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物、（メタ）アクリル基含有硫黄系化合物（B）、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも１種（C）を混合する発明１０－１の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0137】發明12-10

ビニル系単量体成分（b）を結晶性ポリオレフィン（a）に含浸させる前に、水性懸濁液に（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物、（メタ）アクリル基含有硫黄系化合物（B）、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも１種（C）を混合する発明１１－１の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0138】發明13-1

20 ビニル系単量体成分(b)を重合させる際に、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物、(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種を水性懸濁液に混合したものである発明2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0139】発明13-2

30 ビニル系単量体成分(b)を重合させる際に、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物、(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種を水性懸濁液に混合したものである発明3-2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0140】發明13-3

ビニル系単量体成分（b）を重合させる際に、（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物、（メタ）アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも１種を水性懸濁液に混合したものである発明４－１の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

40 【0141】發明13-4

ビニル系単量体成分（b）を重合させる際に、（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物、（メタ）アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも１種を水性懸濁液に混合したものである発明５－１の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0142】發明13-5

ビニル系単量体成分（b）を重合させる際に、（メタ）
 アクリル基含有フェノール系化合物、（メタ）アクリル
 基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系

とも1種を水性懸濁液に混合したものである発明3-2の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0150】發明14-3

ビニル系単量体成分（b）を重合させたのち、（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物、（メタ）アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも１種を水性懸濁液に混合したものである発明４－１の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

10 【0151】發明14-4

ビニル系単量体成分 (b) を重合させたのち、(メタ) アクリル基含有フェノール系化合物、(メタ) アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも 1 種を水性懸濁液に混合したものである発明 5-1 の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0152】發明14-5

20 ビニル系単量体成分 (b) を重合させたのち、(メタ) アクリル基含有フェノール系化合物、(メタ) アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも 1 種を水性懸濁液に混合したものである発明 6-1 の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0153】發明14-6

ビニル系単量体成分（b）を重合させたのち、（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物、（メタ）アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも１種を水性懸濁液に混合したものである発明７－１の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

30 の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【０１５４】発明１４－７
ビニル系単量体成分（ｂ）を重合させたのち、（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物、（メタ）アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも１種を水性懸濁液に混合したものである発明８－１の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0155】發明14-8

40 ビニル系単量体成分(b)を重合させたのち、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物、(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種を水性懸濁液に混合したものである発明9-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0156】発明14-9

ビニル系単量体成分（b）を重合させたのち、（メタ）アクリル基含有フェノール系化合物、（メタ）アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも１種を水性懸濁液に混合したものである発明１０。

31

1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0157】発明14-10

ビニル系単量体成分(b)を重合させたのち、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物、(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種を水性懸濁液に混合したものである発明11-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0158】前記発明1の組成物の構成にすることにより、シートなどの成形体への成形性の改良効果と成形、加工時の熱安定性にすぐれるという効果がえられ、また、発明1における変性ポリオレフィン(A)を発明2のように限定することによって、重合法の簡易化による製造の低コスト化という効果がえられ、発明1~2におけるビニル系単量体成分(b)を発明3-1~3-2のように限定することによって、発明1~2における加工性の改良効果をそれぞれより充分に発現しうるようにすることができ、発明1~2におけるビニル系単量体成分(b)を発明4-1~4-2のように限定することによって、発明1~2における低コスト化がそれぞれはかられ、より汎用的になり、発明1~2におけるビニル系単量体成分(b)を発明5-1~5-2のように限定することによって発明1~2における熱安定性がそれぞれ改良され、発明2~5-2における水性懸濁液を発明6-1~6-4のように限定することによって、発明2~5-2におけるビニル系単量体成分(b)のグラフト率をそれぞれ向上させることができ、発明1~6-1における結晶性ポリオレフィン(a)を発明7-1~7-6のように限定することによって、発明1~6-1でえられる改質ポリオレフィン系樹脂組成物がいずれもポリオレフィン(D)との相溶性にすぐれ、加工性改良効果を充分に発現させうるという効果がえられる。また、発明1~7-1における(B)成分を発明8-1~8-7のように限定することによって、発明1~7-1における熱安定性がいずれもすぐれたものに改善することができ、発明1~7-1における(B)成分を発明11-1~11-7のように限定することによって、発明1~7-1における熱安定性をいずれもとくにすぐれたものに改善することができ、発明2~11-1におけるビニル系単量体成分(b)を結晶性ポリオレフィン(a)に含浸させる時期と(B)成分、(C)成分の少なくとも1種を加える時期との関係を発明12-1~12-10のようにすることにより、発明2~11-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物の製造(重合)がいずれも簡易かつ安全になるという点から好ましく、発明2~11-1におけるビニル系単量体成分(b)を結晶性ポリオレフィン(a)に含浸させる時期と(B)成分、(C)成分の少なくとも1種を加える時期との関係を発明13-1~13-10のようにすることにより、発明2~11-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物は、ビニル系単量体成

32

分(b)の結晶性ポリオレフィン(a)への含浸率という点で好ましくなり、発明2~11-1におけるビニル系単量体成分(b)を結晶性ポリオレフィン(a)に含浸させる時期と(B)成分、(C)成分の少なくとも1種を加える時期との関係を発明14-1~14-10のようにすることにより、発明2~11-1の改質ポリオレフィン系樹脂組成物は、ビニル系単量体成分(b)の結晶性ポリオレフィン(a)へのグラフト率という点から好ましくなる。

【0159】前記のごとき改質ポリオレフィン系樹脂組成物は、そのまま押出成形やカレンダー加工成形による成形体、さらには射出成形体の製造に用いてもよく、また、フィルムまたはシート状成形体、好ましくは一軸または二軸配向されてなるフィルムまたはシート状成形体の製造に用いてもよく、さらには押出ブロー成形法または射出ブロー成形法などにより中空成形体を製造するのに用いてもよい。

【0160】また、前記フィルムまたはシート状成形体、好ましくは一軸または二軸配向されてなるフィルムまたはシート状成形体は、適切な温度で熱成形を行うことによって真空成形または圧空成形により成形体にして

もよい。
【0161】さらに、改質ポリオレフィン系樹脂組成物にトリクロロモノフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン、ジクロロジフルオロメタン、プロパン、ブタン、ペンタンなどの発泡剤を配合した発泡性樹脂組成物(改質ポリオレフィン系発泡性樹脂組成物)にしたのち、発泡体を製造してもよい。

【0162】前記発泡樹脂組成物を調製する際の改質ポリオレフィン系樹脂組成物と発泡剤との使用割合としては、発泡倍率、泡の安定性、成形体の表面性の点から前記組成物100部に対して発泡剤1~50部が一般的な範囲であり、好ましくは5~40部である。

【0163】本発明の改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)は、前記のごとく、そのまま成形に使用してもよいが、そのまま使用せずにポリオレフィンなどの他の樹脂の改質剤として使用してもよい。

【0164】なぜならば、変性ポリオレフィン(A)の代表例である前記水性懸濁重合法による変性ポリオレフィン(A)を例にとって説明すると、変性ポリオレフィン(A)は、前記のごとく、加工性改良効果を発現させるころのビニル系単量体成分(b)がグラフトされたポリオレフィンを含有するからである。なお、該変性ポリオレフィン(A)は、その他の成分としてグラフトしていないビニル系重合体およびグラフトされていないポリオレフィンを必然的に含有しているが、マトリックスとなるポリオレフィンに添加する際に、通常はそのまま用いる。つまり、とくに該二成分を分別せずに配合してもその加工性改良効果の発現にとくに大きな影響を及ぼさない。もちろん、分別により該水性懸濁重合法にお

33

ける反応生成物からグラフトしていないビニル系重合体を除いたもの、すなわちグラフト共重合体とグラフトされていないポリオレフィンの混合物を精製し、それをマトリックスとなるポリオレフィンなどの他の樹脂に添加しても加工性改良効果は発現する。

【0165】なお、このように精製した変性ポリオレフィン(A)も変性ポリオレフィン(A)の範疇のものである。

【0166】改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)を改質剤として使用する他の樹脂の代表例としては、改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)と極性などが近似し、相溶性の良好なポリオレフィン(D)があげられる。

【0167】改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)をポリオレフィン(D)の改質剤として使用するばあい、改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)が加工性の改良にすぐれているという特性を有するため、ポリオレフィン(D)の成形加工が制限されているという欠点を改善することができる。

【0168】ポリオレフィン(D)としては、メルトフローインデックス(溶融指数ともいう)が10g/10分以下、好ましくは5g/10分以下、さらに好ましくは2.5g/10分以下のものが溶融時の張力が大きく加工性にすぐれるなどの効果が十分に発現されるという点から好ましい。なお、かかるメルトフローインデックスは、ASTM D1238に準じて荷重2.16kgで測定されたもので、たとえばプロピレン系ポリオレフィンでは190℃の値である。

【0169】本発明に用いられるポリオレフィン(D)の具体例としては、たとえばポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリ1-ブテン、ポリイソブチレン、プロピレンとエチレンおよび(または)1-ブテンとのあらゆる比率でのランダムまたはブロック共重合体、エチレンとプロピレンのあらゆる比率においてジエン成分が10%以下含まれるエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリメチルペンテン、エチレンまたはプロピレンと50%以下のたとえば酢酸ビニル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニルなどのビニル化合物などとのランダム、ブロックまたはグラフト共重合体などがあげられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0170】なお、本発明においては、ポリオレフィン(D)としては、プロピレンを50%以上含有する単量体成分を重合してえられるプロピレン系ポリオレフィン、および該プロピレン系ポリオレフィン100部に対して、エチレンを50%以上含有する単量体成分を重合してえられるエチレン系ポリオレフィン0.1~100部、さらには1~50部を混合したものが、汎用であり

34

入手しやすく、安価であるという点から好ましい。

【0171】前記ポリオレフィン(D)と改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)の配合割合は、ポリオレフィン(D)100部に対して改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)0.01~100部である。かかる改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)の混合量が0.01部未満であるばあいには、加工性の改良効果を十分に発現することが困難となり、また100部をこえるばあいには低コストにならないなどの点で汎用性が低下するようになる。

【0172】該組成物(E)の混合量の最小量が0.1部以上、さらには0.5部以上であるのが加工性の改良効果を発現する点から好ましい。また該最大量は20部以下、さらには10部以下であるのが低コスト化の点から好ましい。ばあいによっては、好ましい該組成物(E)の量はたとえば0.01~20部、さらには0.01~10部である。

【0173】前記のごときポリオレフィン(D)および改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)からなるポリオレフィン系樹脂組成物には、さらにえられるポリオレフィン系樹脂組成物の剛性、塗装性、印刷性などを向上せしめ、低コスト化を実現させるために無機充填剤(F)を加えてもよく、また、熱安定性の向上のために(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物および(または)フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤のうちの少なくとも1種を加えてもよく、さらにえられるポリオレフィン系樹脂組成物の剛性、塗装性、印刷性などを向上せしめ、低コスト化を実現させ、かつ熱安定性を向上させるために無機充填剤(F)と(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物((B)成分)および(または)フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤のうちの少なくとも1種((C)成分)を加えてもよい。

【0174】前記無機充填剤(F)を使用するばあいの配合量としては、ポリオレフィン(D)100部に対して0.1~1000部であることが好ましい。かかる無機充填剤(F)の配合量が0.1部未満であるばあいには、該無機充填剤(F)によって発現される剛性の改良効果が不十分となる傾向があり、また1000部をこえるばあいには、えられるポリオレフィン系樹脂組成物の表面性が低下するようになる傾向がある。該無機充填剤(F)の最小量が5部以上、さらには10部以上であるのが剛性、塗装性、印刷性などの向上の点から好ましい。また該最大量は300部以下、さらには100部以下であるのが表面性を低下させないという点から好ましい。ばあいによっては、好ましい無機充填剤(F)の量はたとえば5~300部、さらには10~100部である。

【0175】また、前記(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物((B) 成分) および(または)フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤のうちの少なくとも1種((C) 成分) を使用するばあいの配合量としては、ポリオレフィン(D) 100部に対して(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B) 0.01~20部が好ましく、0.01部未満であるばあいには、安定化剤を用いたことによる安定化効果が小さくなる傾向があり、また、20部をこえるばあいには、機械的強度などの物性や表面性が低下する傾向がある。(B) 成分の最小量が0.05部以上、さらには0.1部以上であるのが、安定化効果を十分に発現させることができる点から好ましい。また該最大量が10部以下、さらには5部以下であるのが低コスト化の点から好ましい。さらに、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤のうちの少なくとも1種(C) が0~20部が好ましく、20部をこえるばあいには機械的強度などの物性や表面性が低下する傾向がある。(C) 成分の最小量が0.05部以上、ことに0.1部以上であるのが、(B) 成分との相乗効果によって熱安定性の改良効果にすぐれるという点から好ましい。また該最大量が10部以下、ことに5部以下であるのが低コスト化の点から好ましい。

【0176】さらに、前記無機充填剤(F) 、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B) および(または)フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤のうちの少なくとも1種(C) を使用するばあいの配合量としては、ポリオレフィン(D) 100部に対して無機充填剤(F) が0.1~1000部が好ましく、また、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B) 0.01~20部が好ましく、さらに、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤のうちの少なくとも1種(C) 0~20部が好ましい。

【0177】前記無機充填剤(F) の配合量が0.1部未満であるばあいには、該無機充填剤(F) によって発現される剛性の改良効果が不十分となる傾向があり、また1000部をこえるばあいには、えられるポリオレフィン系樹脂組成物の表面性が低下する傾向がある。該無機充填剤(F) の最小量が5部以上、さらには10部以上であるのが剛性、塗装性、印刷性などの向上の点から好ましい。また該最大量は300部以下、さらには100部以下であるのが表面性を低下させないという点から好ましい。

【0178】また、(B) 成分の配合量が0.01部未満であるばあいには、安定化剤を用いたことによる安定

化効果が小さくなる傾向があり、また20部をこえるばあいには、機械的強度などの物性や表面性が低下する傾向がある。(B) 成分の最小量が0.05部以上、さらには0.1部以上であるのが安定化効果を十分に発現させることができる点から好ましい。また該最大量が10部以下、さらには5部以下であるのが低コスト化の点から好ましい。

【0179】さらに、(C) 成分の配合量が20部をこえるばあいには機械的強度などの物性や、表面性が低下する傾向がある。(C) 成分の最小量が0.05部以上、ことに0.1部以上であるのが、(B) 成分との相乗効果によって熱安定性の改良効果にすぐれるという点から好ましい。また、該最大量が10部以下、ことに5部以下であるのが低コスト化の点から好ましい。

【0180】前記無機充填剤の具体例としては、たとえば重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、ガラス繊維、炭酸マグネシウム、マイカ、カオリン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタンホワイト、ホワイトカーボン、カーボンブラック、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、剛性、塗装性、印刷性などを向上せしめ、汎用品であり入手しやすいという点から重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウムおよびタルクが好ましい。

【0181】また、前記無機充填剤(F) の平均粒子径は約10 μ m以下、なかんづく約5 μ m以下であるのが、えられるポリオレフィン系樹脂組成物の表面性を向上させるうえで好ましい。

【0182】なお、前記(B) 成分および(C) 成分の具体例としては、改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E) の説明であげたものがあげられる。

【0183】前記ポリオレフィン系樹脂組成物の調製方法にはとくに限定はなく、改質ポリオレフィン系樹脂組成物の成分である変性ポリオレフィン(A) 、(B) 成分および(C) 成分を別々にポリオレフィン(D) と混合して調製してもよく、改質ポリオレフィン系樹脂組成物の各成分のみで先に混合し、改質ポリオレフィン系樹脂組成物のペレットなどとし、これをポリオレフィン(D) と混合して調製するなどしてもよいが、作業性の点からは、別々にポリオレフィン(D) と混合して調製するのが好ましい。

【0184】前記の混合方法にはとくに限定がなく、たとえば押出混合法、ロール混合法などの通常の方法によって前記ポリオレフィン(D) および改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E) 、必要により無機充填剤(F) などを混合してポリオレフィン系樹脂組成物とすることができる。

【0185】本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、前記のごとく製造されるが、該ポリオレフィン系樹脂組成物には、必要に応じて、さらにたとえば滑剤、従来ボ

リ塩化ビニル系樹脂などに用いられているコアシェルグラフト共重合体、コアシェル型の加工性の改良剤などを添加することができる。

【0186】前記滑剤の代表例としては、たとえばラウリル酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸などの飽和または不飽和脂肪酸のナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。また、かかる滑剤の配合量は、ポリオレフィン(D)100部に対して通常0.1~3部程度、なかんづく0.1~2部程度であることが低コスト化の点から好ましい。

【0187】前記コアシェルグラフト共重合体は、特願平5-83567号明細書に詳しく述べられているように、通常のラジカル重合法で製造でき、懸濁重合法、乳化重合法などの重合法が用いられる。粒子径、粒子構造などのコントロールの観点より、乳化重合法が好ましい。

【0188】このようにして調製されたポリオレフィン系樹脂組成物は、通常平均粒径が100~300 μ m程度のパウダーのごとき形態のものであり、そのまま押出成形やカレンダー加工成形による成形体、さらには射出成形体の製造に用いてもよく、また、フィルムまたはシート状成形体、好ましくは一軸または二軸配合されてなるフィルムまたはシート状成形体の製造に用いてもよく、さらには押出ブロー成形法または射出ブロー成形法などにより中空成形体を製造するのに用いてもよい。また、前記フィルムまたはシート状成形体、好ましくは一軸または二軸配向されてなるフィルムまたはシート状成形体は、適切な温度で熱成形を行うことによって真空成形または圧空成形により熱成形体にしてもよい。

【0189】さらに、ポリオレフィン系樹脂組成物に発泡剤(前記改質ポリオレフィン系発泡性樹脂組成物に用いるものと同じ)を配合した発泡性樹脂組成物(ポリオレフィン系発泡性樹脂組成物ともいう)にしたのち、たとえば押出機などを用いて発泡成形することによって発泡体を製造してもよい。

【0190】前記発泡樹脂組成物を調製する際のポリオレフィン系樹脂組成物と発泡剤との使用割合としては、発泡倍率、泡の安定性、成形体の表面性の点から、前記組成物100部に対して発泡剤1~50部が一般的な範囲であり、好ましくは5~40部である。

【0191】以上の説明は、改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)を改質剤として加える他の樹脂がポリオレフィン(D)であるばあいについての説明であるが、前記他の樹脂がポリオレフィン(D)のごとき無極性ポリマーと極性ポリマーとの配合物であってもよい。このばあいには、改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)を加えることにより無極性ポリマーと極性ポリマーとの相溶性を改善することができ、分散性を向上させることができるという効果がえられる。

【0192】前記無極性ポリマーの具体例としては、オレフィン系ポリマー、たとえばポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリ-1-ブテン、ポリイソブチレン、プロピレンとエチレンおよび(または)1-ブテンとの各種比率でのランダムまたはブロック共重合体、エチレンとプロピレンとの各種比率においてジエン成分が10%以下含まれるエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリメチルペンテン、エチレンまたはプロピレンと50%以下のたとえば酢酸ビニル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニルなどのビニル化合物などとのランダム、ブロックまたはグラフト共重合体などがあげられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して使用しうる。

【0193】また、前記極性ポリマーの具体例としては、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、アセタールポリマー、ポリアリレート、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、エチレン-プロピレンゴムで変性したアクリロニトリル-スチレン共重合体、セルロース、ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体、ポリエステル(たとえばポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートや液晶ポリエステル)、ポリエーテルアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、スチレンポリマー(たとえばポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン)、スチレン系ポリマー(たとえばスチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレンやアルキル置換スチレンなどのスチレン系共重合性モノマーからなる共重合体)、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリアミドすなわちナイロン(たとえばナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,9、ナイロン-6,10、ナイロン-6,12、ナイロン-11、ナイロン-12、非晶質ナイロン)、ポリアミドイミド、ポリカプロラクトン、ポリグルタリイミド、炭素数1~8のアルキル(メタ)アクリレートからなるポリマー(たとえばポリメチルメタクリレート)、ポリカーボネートなどがあげられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、汎用性、熔融流動性がよいという点から、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステルポリマー、スチレン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリエステル(たとえばポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合

体、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリ塩化ビニリデンから選ばれた少なくとも1種を用いるのが、前記無極性ポリマーのポリオレフィンとの混合物としたばあいには、改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)の相溶性改良効果がより充分に発現され、えられる樹脂組成物の分散性がさらに向上するという点から好ましい。

【0194】前記無極性ポリマーと極性ポリマーとの配合割合は、重量比で95:5~5:95、なかんづく80:20~20:80であるのが好ましい。かかる無極性ポリマーと極性ポリマーとの配合割合が前記範囲未満であるばあいには、無極性ポリマーに極性ポリマーを配合してえられる物性の向上効果が小さくなる傾向があり、また前記範囲をこえるばあいには、極性ポリマーに無極性ポリマーを配合してえられる物性の向上効果が小さくなる傾向がある。

【0195】前記無極性ポリマー、極性ポリマーおよび改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)からなる組成物をうる際の改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)の配合量は、前記無極性ポリマーおよび極性ポリマーからなる混合物100部に対して0.01~10部であるのが好ましい。かかる改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)の配合量が0.1部未満であるばあいには、相溶性改良効果がわずかとなり、また10部をこえるばあいには、それ以上加えても相溶性改良効果に対する効果はわずかとなる。

【0196】前記配合量の最小量が0.1部以上、0.2部以上、0.5部以上、さらには1部以上であるのが、相溶性を改良することができるという点から好ましい。また、該最大量が5部以下、さらには2.5部以下であるのが、低コスト化の点から好ましい。ばあいによっては、たとえば1~5部が好ましい。

【0197】前記のごとき相溶性にすぐれている樹脂組成物は、そのまま押出成形やカレンダー加工成形による成形体、さらには射出成形体の製造に用いてもよく、また、フィルムまたはシート状成形体、好ましくは一軸または2軸配向されてなるフィルムまたはシート状成形体の製造に用いてもよく、さらには押出ブロー成形法または射出ブロー成形法などにより中空成形体を製造するのに用いてもよい。

【0198】また、前記フィルムまたはシート状成形体、好ましくは一軸または二軸配向されてなるフィルムまたはシート状成形体は、適切な温度で熱成形を行うことによって真空成形または圧空成形により成形体にしてもよい。

【0199】以上で改質ポリオレフィン系樹脂組成物からなる成形体、ポリオレフィン系樹脂組成物、発泡性樹脂組成物およびこれら組成物からなる成形体、さらには相溶性にすぐれている樹脂組成物について説明してきたが、いまだ充分説明されていない組成物および成形体の

うちの主要なものについて各構成要件の組合わせやその効果などについて、すでに説明した内容もあわせて以下に記載する。

【0200】発明15

ポリオレフィン(D)100部に対して、発明1、2、3(発明3-1または発明3-2を簡単に記載するために、単に発明3と記載する、以下同様の表現は同様のことを示す)、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14の改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)0.01~100部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物。

【0201】発明16

改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)の配合量が0.01~20部である発明15のポリオレフィン系樹脂組成物。

【0202】発明17-1

ポリオレフィン(D)がプロピレン50%以上を含有する単量体成分を重合してえられたプロピレン系ポリオレフィンである発明15のポリオレフィン系樹脂組成物。

【0203】発明17-2

ポリオレフィン(D)がプロピレン50%以上を含有する単量体成分を重合してえられたプロピレン系ポリオレフィンである発明16のポリオレフィン系樹脂組成物。

【0204】発明18-1

ポリオレフィン(D)が、プロピレン50%以上を含有する単量体成分を重合してえられたプロピレン系ポリオレフィン100部に対して、エチレン50%以上を含有する単量体成分を重合してえられたエチレン系ポリオレフィン0.1~100部を混合したものである発明15のポリオレフィン系樹脂組成物。

【0205】発明18-2

ポリオレフィン(D)が、プロピレン50%以上を含有する単量体成分を重合してえられたプロピレン系ポリオレフィン100部に対して、エチレン50%以上を含有する単量体成分を重合してえられたエチレン系ポリオレフィン0.1~100部を混合したものである発明16のポリオレフィン系樹脂組成物。

【0206】発明19

ポリオレフィン(D)100部に対して、発明1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14の改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)0.01~100部および無機充填剤(F)0.1~1000部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物。

【0207】発明20

ポリオレフィン(D)100部に対して、発明1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14の改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)0.01~100部、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)0.01~20部および(または)フ

41

フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種(C)0~20部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物。

【0208】発明21

ポリオレフィン(D)100部に対して、発明1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14の改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)0.01~100部、無機充填(F)0.1~1000部、(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)0.01~20部および(または)フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種(C)0~20部を混合してなるポリオレフィン系樹脂組成物。

【0209】発明22

発明1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14の改質ポリオレフィン系樹脂組成物または発明15、16、17、18、19、20または21のポリオレフィン系樹脂組成物を押出成形またはカレンダー加工成形してなる成形体。

【0210】発明23

発明1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14の改質ポリオレフィン系樹脂組成物または発明15、16、17、18、19、20または21のポリオレフィン系樹脂組成物からなるフィルムまたはシート状成形体。

【0211】発明24

一軸配向または二軸配向されてなる発明23のフィルムまたはシート状成形体。

【0212】発明25

発明23のフィルムまたはシート状成形体に真空成形または圧空成形してなる成形体。

【0213】発明26

発明1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14の改質ポリオレフィン系樹脂組成物または発明15、16、17、18、19、20または21のポリオレフィン系樹脂組成物からなる中空成形体。

【0214】発明27

押出ブロー成形または射出ブロー成形してなる発明26の中空成形体。

【0215】発明28

発明1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14の改質ポリオレフィン系樹脂組成物または発明15、16、17、18、19、20または21のポリオレフィン系樹脂組成物からなる射出成形体。

【0216】発明29

発明1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14の改質ポリオレフィン系樹脂

42

組成物100部に対して発泡剤1~50部を配合してなる発泡性樹脂組成物。

【0217】発明30

発明15、16、17、18、19、20または21のポリオレフィン系樹脂組成物100部に対して発泡剤1~50部を配合してなる発泡性樹脂組成物。

【0218】発明31

発明29または30の発泡性樹脂組成物からなる発泡体。

【0219】発明32

少なくとも1種の無極性ポリマーと少なくとも1種の極性ポリマーとの配合物100部当たり、発明1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14の改質ポリオレフィン系樹脂組成物0.1~10部を配合した配合物であって、改質ポリオレフィン系樹脂組成物なしの無極性ポリマーと極性ポリマーとの配合物より相溶性にすぐれている樹脂組成物。

【0220】発明33

無極性ポリマーと極性ポリマーとの配合割合が重量比で95:5~5:95である発明32の樹脂組成物。

【0221】発明34-1

無極性ポリマーがポリオレフィンである発明32の樹脂組成物。

【0222】発明34-2

無極性ポリマーがポリオレフィンである発明33の樹脂組成物。

【0223】発明35-1

極性ポリマーがポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステルポリマー、スチレン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体およびポリ塩化ビニリデンから選ばれた少なくとも1種である発明32の樹脂組成物。

【0224】発明35-2

極性ポリマーがポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステルポリマー、スチレン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体およびポリ塩化ビニリデンから選ばれた少なくとも1種である発明33の樹脂組成物。

【0225】発明35-3

極性ポリマーがポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステルポリマー、スチレン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体およびポリ塩化ビニリデンから選ばれた少なくとも1種である発明34の樹脂組成物。

43

【0226】発明15の構成にすることにより、発明1～14の改質ポリオレフィン系樹脂組成物の効果として記載の効果が、発明15のポリオレフィン系樹脂組成物の効果としてうることができ、発明15における改質ポリオレフィン系樹脂組成物(E)の配合量を発明16のように限定することによって低コスト化という効果が達成され、ポリオレフィン(D)を発明17-1～18-2のように限定することによって、それぞれ汎用で入手しやすく、安価であるという効果がえられ、発明15にさらに無機充填剤を所定量配合する発明19のばあい、発明15の各ポリオレフィン系樹脂組成物の塗装性、印刷性などが向上し、低コスト化が達成され、発明15にさらに(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)および(または)フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種(C)を所定量配合する発明20のばあい、発明15の各ポリオレフィン系樹脂組成物の熱安定性が一層向上し、発明15にさらに無機充填剤と(メタ)アクリル基含有フェノール系化合物および(または)(メタ)アクリル基含有硫黄系化合物(B)および(または)フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤および硫黄系酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種(C)を所定量配合する発明21のばあい、発明15の各ポリオレフィン系樹脂組成物の熱安定性が一層向上するとともに塗装性、印刷性などが向上し、低コスト化が達成される。

【0227】また、発明22の構成にすることにより、発明1～21の組成物(それぞれの特徴を有する)から、表面性がきわめてすぐれるとともに、耐衝撃性、剛性にもすぐれた押出成形体またはカレンダー加工成形体をうることができ、発明23の構成にすることにより、発明1～21の組成物(それぞれの特徴を有する)から、表面性がきわめてすぐれるとともに、耐衝撃性、剛性にもすぐれたフィルムまたはシート状成形体をうることができ、発明24の構成にすることにより、発明23のフィルムまたはシート状成形体の物性が改善され、発明25の構成にすることにより、発明23の各フィルムまたはシート状成形体から偏肉度が小さく表面性、耐衝撃性、剛性にもすぐれた真空または圧空成形体をうることができ、発明26の構成にすることにより、発明1～21の組成物からそれぞれの特徴を有する中空成形体をうることができ、発明27の構成にすることにより、発明26の中空成形体が押出ブローまたは射出ブロー中空成形体としてうることができ、発明28の構成にすることにより、発明1～21の組成物(それぞれの特徴を有する)から、偏肉度が小さく、表面性、耐衝撃性、剛性にもすぐれた射出成形体をうることができる。

【0228】さらに、発明29、30の構成にすることにより、発明1～21の組成物(それぞれの特徴を有す

44

る)から、成形性の改良効果および成形、加工時の熱安定性にすぐれるとともに、剛性、表面性にすぐれた発泡体をうることができる発泡性組成物をうることができ、発明31の構成にすることにより、発明29、30の組成物の特徴を有し、発泡倍率が高く、剛性、表面性および熱安定性にすぐれた発泡体をうることができる。

【0229】また、発明32の構成にすることにより相溶性にすぐれ、また、加工性、耐衝撃性、剛性、表面性および熱安定性にもすぐれ、かつ、発明1～14の特徴を有する組成物がえられ、発明33の構成にすることにより、発明32の組成物における物性の向上効果が一層よくなるという効果がえられる。

【0230】以下、本発明を実施例などに基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによりなんら制約を受けるものではない。

【0231】製造例1 変性ポリプロピレン系樹脂(A-1)の製造

耐圧密閉反応槽に純水200部を仕込み、ついで結晶性ランダムポリプロピレン粒子(DSC融解開始温度60℃、DSC融点144℃、溶融指数0.5、平均粒径3mm)(以下、結晶性ランダムポリプロピレン粒子1という)60部、スチレン40部、ジ-*n*-ブチルパーオキシド(10時間半減期温度124℃)0.48部、リン酸カルシウム1.75部および乳化剤としてラテムルPS(花王(株)製)0.055部を加え、攪拌混合して水性懸濁液をえた。該水性懸濁液を100℃で1時間加熱攪拌したのち、さらに140℃で5時間加熱攪拌して重合を完結させた。えられた粒子を水洗したのち、乾燥して変性ポリプロピレン系樹脂(A-1)をえた。

【0232】えられた樹脂(A-1)の一部を17倍量のキシレンに120℃で溶解させ、室温で2時間放冷し、キシレン可溶分であるグラフトしていないビニル系重合体と、キシレン不溶分である、グラフト共重合体とグラフトされていないポリプロピレンの混合物とを分別し、乾燥後それぞれの重量を測定するという方法により分析を行ったところ、グラフト共重合体とグラフトされていないポリプロピレンの合計量とグラフトしていないビニル系重合体との存在割合は重量比でおよそ70:30であった。この値から、樹脂(A-1)におけるビニル系重合体枝の含有率は約10%であった(ビニル系単量体成分は、そのほぼ100%が重合していることから $(40-30) \div (60+40) \times 100 = 10$ (%))。

【0233】また、グラフトしていないビニル系重合体の分子量をGPC法で測定することにより、グラフト共重合体の枝の重量平均分子量を推定したところ、200000～400000であった。

【0234】さらに、えられた樹脂(A-1)の顕微鏡観察により、ポリプロピレン中(樹脂(A-1)中)に平均分散粒径約0.01～0.08μmのドメインで均

一微小に分散したビニル系重合体が確認できた。この確認は、前記分別によりグラフトしていないビニル系重合体を除去したものを、同様に電子顕微鏡により観察しても、このドメインが観察されなかったことから、このドメインは主にグラフトしていないビニル系重合体であると推定することにより行った。

【0235】実施例1 改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-1)の製造

製造例1でえられた変性ポリプロピレン系樹脂(A-1)100部に、Sumilizer GM(2-tertブチル-6-(3-tertブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、住友化学工業(株)製)2部とTNPP(トリスノニルフェニルホスファイト、旭電化工業(株)製のMARK1178)2部を加えて混合し、改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-1)をえた。

【0236】実施例2 改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-2)の製造

結晶性ランダムポリプロピレン粒子1の60部のかわりに、結晶性ランダムポリプロピレン粒子(DSC融解開始温度80℃、DSC融点147℃、溶融指数4.0、平均粒径3mm)を60部用いたほかは製造例1と同様にして、変性ポリプロピレン系樹脂(A-2)をえた。

【0237】えられた変性ポリプロピレン系樹脂(A-2)について製造例1と同様にしてグラフト共重合体とグラフトされていないポリプロピレンの合計量とグラフトしていないビニル系重合体との存在割合を測定したところ、重量比でおよそ68:32であり、この値から樹脂(A-2)におけるビニル系重合体枝の含有率は約8%であった。

【0238】えられた樹脂(A-2)を用いたほかは実施例1と同様にして改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-2)をえた。

【0239】実施例3 改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-3)の製造

結晶性ランダムポリプロピレン粒子1の60部のかわりに結晶性ランダムポリプロピレン粒子(DSC融解開始温度80℃、DSC融点148℃、溶融指数6.0)を60部用いたほかは製造例1と同様にして変性ポリプロピレン系樹脂(A-3)をえた。

【0240】えられた変性ポリプロピレン系樹脂(A-3)について製造例1と同様にしてグラフト共重合体とグラフトされていないポリプロピレンの合計量とグラフトしていないビニル系重合体との存在割合を測定したところ、重量比でおよそ67:33であり、この値から樹脂(A-3)におけるビニル系重合体枝の含有率は約7%であった。

【0241】えられた変性ポリプロピレン系樹脂(A-3)を用いたほかは実施例1と同様にして改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-3)をえた。

【0242】実施例4

ポリプロピレン(商品名:ハイボール-B-200、三井石油化学工業(株)製、230℃での溶融指数:0.5g/10分)(以下、PPともいう)100部に改質ポリプロピレン樹脂組成物(E-1)1部を混合し、二軸押出機(スクリー径44mm、L/D:30)を用いて200℃、100rpmで押出混練し、ペレット化したPP樹脂組成物をえた。

【0243】えられたPP樹脂組成物を用いて、下記方法により加工性、耐衝撃性、曲げ弾性率、溶融張力、ロールシートの表面状態を評価した。結果を表2に示す。

【0244】(加工性)PP樹脂組成物を200℃で3分間ロール混練して厚さ1mmのロールシートを作製した。えられたロールシートを2枚重ねあわせ、200℃×30kg/cm²×10分という条件でプレス成形し、そののち常温で50kg/cm²×10分という条件で冷却し、厚さ1.5mmのシートをえた。このシートから100mm角の試験片を切り出した。

【0245】えられた試験片を76mm四方の開口部を有するフレームでとめ、フレームの脚の部分に垂れ下がり測定のための金属物差を取り付け、シートをとめたフレームを190℃に設定したオープン中に置き、シート中央部の垂れ下がり(ドローダウンともいう)(mm)を測定した。

【0246】(耐衝撃性)ASTM-D256に準拠し、1/4インチ厚試験片を作製し、ノッチ付アイゾット衝撃強度を測定した。

【0247】(曲げ弾性率)ASTM-D790に準拠して測定した。

【0248】(溶融張力)PP樹脂組成物を用い、東洋精機(株)製のダイス直径1mm×長さ10mmを有するキャピログラフで、200℃、押出スピード5mm/分、引き取りスピード1m/分での溶融張力を測定した。

【0249】(ロールシート表面状態)PP樹脂組成物を200℃でロール混練してえられたロールシートの表面状態を目視にて観察し、以下の評価基準にもとづいて評価した。

【0250】(評価基準)

- A: 表面に凹凸がなく光沢がすぐれている
- B: 表面にわずかに凹凸があり、光沢がわずかに劣る
- C: 表面に凹凸があり、光沢が劣る

実施例5~12および比較例1~6

実施例4におけるPP樹脂組成物を表1に示すものに変更したほかは実施例4と同様にしてペレット化し、各種試験片を作製し、評価を行った。ただし、実施例7はPPを用いず改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-1)だけを用いて行った。結果を表2に示す。

【0251】

【表1】

表 1

実施例 番 号	組 成 (部)		結晶性ポリプロピレン (a) の溶融指数
	ポリオレフィン (D) の種類と量	改質ポリプロピレン系樹脂組成物 (E) または変性ポリプロピレン系樹脂 (A) の種類と量	
4	PP (100)	(E-1) (1)	0.5
5	PP (100)	(E-1) (2)	0.5
6	PP (100)	(E-1) (5)	0.5
7	-	(E-1) (100)	0.5
8	PP (100)	(E-2) (2)	4.0
9	PP (100)	(E-2) (5)	4.0
10	PP (100)	(E-3) (5)	6.0
11	PP (100) LDPE (20)	(E-1) (5)	0.5
12	PP (100) LDPE (50)	(E-1) (5)	0.5
比較例 1	PP (100)	-	-
2	PP (100) LDPE (10)	-	-
3	PP (100) LDPE (20)	-	-
4	PP (100)	(A-1) (5)	0.5
5	PP (100)	(A-1) (10)	0.5
6	-	(A-1) (100)	0.5

【0252】なお、表1中のLDPEは、190℃での溶融指数が0.25の低密度ポリエチレンを表わす（以下も同じ）。

* 【0253】
【表2】

*

表 2

実施例 番 号	耐衝撃性 (kgcm/cm)		曲 げ 弾 性 率 (kg/cm ²)	溶 融 張 力 (g)	加工性 (ド ローダウン (mm))	ロールシー ト表面状態
	23℃	-20℃				
4	4	2	16000	4.5	6	B~A
5	4	3	17000	4.9	2	B~A
6	4	3	16500	5.2	0	B~A
7	4	3	17000	5.0	0	B~A
8	4	3	17000	5.2	15	B~A
9	4	3	17000	5.0	3	B~A
10	4	3	16000	4.9	7	B~A
11	5	3	14500	4.8	0	B~A
12	5	4	14500	5.0	0	B~A
比較例 1	4	2	16000	3.8	90	B
2	5	4	14500	4.2	40	B
3	5	4	14000	4.3	30	B
4	3	2	17500	3.8	20	B
5	4	3	16500	3.8	10	B
6	4	4	16000	4.2	5	B

【0254】表2の結果から、実施例4~6ならびに8~12のように、PPに改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-1~E-3)を配合したものは、耐衝撃性、曲げ弾性率などの物性を変化させずに、いずれも熱成形性、ブロー成形性などの加工性の指標であるドローダウンが小さく、加工性が著しく改良されたものであることがわかる。また、実施例7のように改質ポリプロピレン系樹脂組成物単独でも、耐衝撃性、曲げ弾性率などの物性を変化させずに、加工性の指標であるドローダウンが小さく、加工性が著しく改良されることがわかる。

【0255】一方、比較例4~6のように本発明の構成要件である(B)成分および(C)成分(以下、安定剤ともいう)を配合していないものは、ドローダウン改良効果が安定剤を配合したものより低いことがわかる。

【0256】実施例13~22および比較例7~13変性ポリプロピレン系樹脂(A-1)100部に表3に記載の安定剤を表3に記載の量を配合し、ラボプラストミル(東洋精機(株)製)にて240℃、100rpmで5分間溶解混練し、ラボプラストミル混練物(実施例13~22のばあい、ラボプラストミル混練して調製した改質ポリプロピレン系樹脂組成物になる)をえた。

【0257】えられたラボプラストミル混練物を用いて下記方法により熱安定性を評価した。結果を表3に示

*す。

【0258】なお、表3中のIR245はIrgano x245(トリエチレングリコールビス(3-(3-メトキシベンジル)-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、チバガイギー社製)、AO60はテトラキス(メチレン-3-(3,5-ジ-メトキシベンジル)-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン(旭電化工業(株)製)、AO80は3,9-ビス[2-(3-メトキシベンジル)-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル]プロピオニロキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(旭電化工業(株)製)、MARK329Kはビスノニルフェニルモノジノニルフェニルホスファイト(旭電化工業(株)製)、DLTDPはジラウリル-3,3-チオジプロピオネートを示す。

【0259】(熱安定性)ラボプラストミル混練物の所定量をPP 100部に配合し、200℃で3分間ロール混練して厚さ1mmのロールシートを作製した。えられたロールシートを2枚重ねあわせ、200℃×30kg/cm²×10分という条件でプレス成形し、そのうち常温で50kg/cm²×10分という条件で冷却し、厚さ1.5mmのシートをえた。このシートから100mm角の試験片を切り出した。

*50

【0260】えられた試験片を76mm四方の開口部を有するフレームでとめ、フレームの脚の部分に垂れ下がり測定のための金属物差を取り付け、シートをとめたフレームを190℃に設定したオープン中に置き、シート*

*中央部の垂れ下がり（ドロウダウンともいう）（mm）を測定した。

【0261】

【表3】

表 3

実施例 番 号	組 成 (部)				熱安定 性 (ド ロウ ダ ウ ン (mm))
	ポリオレ フィン (D) の種類と量	ラ ボ ブ ラ ス ト ミ ル 混 練 物	変性ポリプロピ レン系樹脂 (A-1) の量	安定剤の種類と量	
13	PP (100)	5	100	SumilizerGM (2)/TNPP (2)	2
14	PP (100)	10	100	SumilizerGM (2)/TNPP (2)	0
15	PP (100)	5	100	SumilizerGM (1)/TNPP (1)	8
16	PP (100)	5	100	SumilizerGM (2)/ MARK329K (2)	3
17	PP (100)	10	100	SumilizerGM (2)/ MARK329K (2)	0
18	PP (100)	5	100	SumilizerGM (1)/ MARK329K (1)	10
19	PP (100)	5	100	SumilizerGM(2)/DLTDP(2)	13
20	PP (100)	10	100	SumilizerGM(2)/DLTDP(2)	6
21	PP (100)	5	100	SumilizerGM(1)/DLTDP(1)	18
22	PP (100)	5	100	SumilizerGM (2)	19
比較例 7	PP (100)	5	100	-	51
8	PP (100)	10	100	-	46
9	PP (100)	5	100	IR245 (2) /DLTDP (2)	29
10	PP (100)	5	100	IR245 (2) /TNPP (2)	26
11	PP (100)	5	100	IR245 (2)	34
12	PP (100)	5	100	A060 (2) /DLTDP (2)	42
13	PP (100)	5	100	A060 (2) /TNPP (2)	26

【0262】表3の結果から、実施例13～22のように安定剤を添加して本発明の改質ポリプロピレン系樹脂組成物にすることによって、混練後のドロウダウンの低下が著しく抑えられ、熱安定性が向上することがわかる。

【0263】実施例23 改質ポリプロピレン系樹脂組成物 (E-4) の製造

製造例1において、Sumilizer GM2部、MARK1178の2部をさらに加えた水性懸濁液を調製したほかは、製造例1と同様にして改質ポリプロピレン系樹脂組成物 (E-4) をえた。

【0264】えられた改質ポリプロピレン系樹脂組成物 (E-4) について製造例1と同様にしてグラフト共重合体とグラフトされていないポリプロピレンの合計量とグラフトしていないビニル系重合体との存在割合を測定したところ、重量比でおよそ72:28であり、この値※50

※から樹脂 (E-4) におけるビニル系重合体枝の含有率は約12%であった。

【0265】実施例24 改質ポリプロピレン系樹脂組成物 (E-5) の製造

製造例1と同様にして変性ポリプロピレン系樹脂 (A-1) を含む水性懸濁液をえたのち該水性懸濁液にSumilizer GM2部、TNPPの2部を加え、さらに140℃で1時間加熱攪拌した。えられた粒子を水洗したのち、乾燥して改質ポリプロピレン系樹脂組成物 (E-5) をえた。

【0266】えられた改質ポリプロピレン系樹脂組成物 (E-5) について製造例1と同様にしてグラフト共重合体とグラフトされていないポリプロピレンの合計量とグラフトしていないビニル系重合体との存在割合を測定したところ、重量比でおよそ70:30であり、この値から樹脂 (E-5) におけるビニル系重合体枝の含有率

は約10%であった。

【0267】実施例25

改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-4)をラボプラストミルにて240℃、100rpmで5分間熔融混練した。

【0268】えられたラボプラストミル混練物2部をPP 100部に配合し、200℃でロール混練してロールシートを作製し、実施例13と同様にしてシートの熱安定性(ドローダウン(mm))を測定した。結果を表*

表

*4に示す。

【0269】実施例26～30および比較例14～16実施例25において使用した改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-4)を表4に示すように変更してラボプラストミル混練物を調製し、表4に記載の量使用したほかは実施例25と同様にしてシートの熱安定性(ドローダウン(mm))を測定した。結果を表4に示す。

【0270】

【表4】

実施例 番号	組 成 (部)			熱安定性(ドローダウン(mm))
	ポリオレフィン(D)の種類と量	ラ ボ プ ラ ス ト ミ ル 混 練 物 量	改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E)または変性ポリプロピレン系樹脂(A)の種類	
25	PP (100)	2	(E-4)	7
26	PP (100)	5	(E-4)	3
27	PP (100)	10	(E-4)	1
28	PP (100)	2	(E-5)	6
29	PP (100)	5	(E-5)	2
30	PP (100)	10	(E-5)	0
比較例 14	PP (100)	—	—	55
15	PP (100)	5	(A-1)	51
16	PP (100)	10	(A-1)	46

【0271】表4の結果から、安定剤を重合前に添加しても、重合後に添加しても、熱安定性が改善されることがわかる。

【0272】実施例31 改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-6)の製造

製造例1において、エチルチオエチルメタクリレート0.3部をさらに加えて水性懸濁液を調製したほかは製造例1と同様にして改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-6)をえた。

【0273】えられた改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-6)について製造例1と同様にしてグラフト共重合体とグラフトされていないポリプロピレンの合計量とグラフトしていないビニル系重合体との存在割合を測定したところ、重量比でおよそ71:29であり、この値から樹脂(E-6)におけるビニル系重合体枝の含有率は約11%であった。

【0274】実施例32 改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-7)の製造

エチルチオエチルメタクリレート0.3部のかわりにSumilizer GM0.3部を用いたほかは実施例31と同様にして改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E※50

30※-7)をえた。

【0275】えられた改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-7)について製造例1と同様にしてグラフト共重合体とグラフトされていないポリプロピレンの合計量とグラフトしていないビニル系重合体との存在割合を測定したところ、重量比でおよそ71:29であり、この値から樹脂(E-7)におけるビニル系重合体枝の含有率は約11%であった。

【0276】実施例33

改質ポリプロピレン系樹脂組成物(E-6)にIR245を配合した混合物をラボプラストミルにて240℃、100rpmで5分間熔融混練した。

【0277】えられたラボプラストミル混練物5部をPP 100部に配合し、以下実施例13と同様にしてシートの熱安定性(ドローダウン(mm))を測定した。結果を表5に示す。

【0278】実施例34～36および比較例17、18実施例33において改質ポリプロピレン系樹脂組成物および安定剤を表5に示すように変更したほかは実施例33と同様にしてシートの熱安定性(ドローダウン(mm))を測定した。結果を表5に示す。

【0279】

* * 【表5】
表 5

実施例 番 号	組 成 (部)				熱安定 性 (ド ローダ ウン (mm))
	ポリオレフィン (D) の種類と量	ラポプラストミル混練物			
		改質ポリプロピレン系樹脂 組成物 (E) または変性ポリ プロピレン系樹脂 (A) の種 類と量	量	安定剤の 種類と量	
33	PP (100)	5	(E - 6) (100)	IR245 (2)	20
34	PP (100)	5	(E - 6) (100)	-	30
35	PP (100)	5	(E - 7) (100)	TNPP (2)	15
36	PP (100)	5	(E - 7) (100)	-	25
比較例					
17	PP (100)	5	(A - 1) (100)	-	51
18	PP (100)	5	(A - 1) (100)	IR245 (2)	46

【0280】表5の結果から(メタ)アクリル基含有安定剤を共重合することによっても、熱安定性が向上することがわかる。このことは加工時の加工性低下を抑えることにつながる。

【0281】実施例37～39および比較例19
表6に示す組成の配合物をカレンダー加工の前処理工程である押出機に供給し、えられた溶融樹脂組成物を逆L字型カレンダーに引き続き供給して厚さ0.5mmの圧延シートをえた。

【0282】えられたシートの表面状態を目視にて観察し、以下の評価基準にもとづいて評価した。結果を表6※

※に示す。

【0283】なお、表中のCaStはステアリン酸カルシウム、HDPEは190℃での溶融指数が0.25の高密度ポリエチレンを示す。

【0284】(評価基準)

A：表面光沢が優れている

B：表面光沢が少し劣る

C：表面光沢が劣る

【0285】

【表6】

表 6

実施例 番 号	組 成 (部)				表 面 状 態
	ポリオレフィン (D) の種類と量	改質ポリプロピレン系樹脂 組成物 (E) または変性 ポリプロピレン系樹脂 (A) の種類と量	軽質炭酸 カルシウム	その他の成分 の種類と量	
37	PP(100)	(E - 1) (5)	50	CaSt(0.5)	A
38	PP(100)	(E - 2) (5)	50	CaSt(0.5)	A
39	PP(100) HDPE(10)	(E - 2) (2)	50	CaSt(0.5)	A
比較例 19	PP(100)	(A - 1) (5)	50	CaSt(0.5)	C

【0286】表6の結果から、実施例37～39でえられた圧延シートはいずれも表面性がきわめてすぐれたものであることがわかる。

【0287】実施例40～42および比較例20
表7に示す組成の配合物を実施例4と同様にして二軸押出機にて混練し、ペレットをえた。

【0288】えられたペレットを単軸押出機(スクリュ★

★一径：50mm、L/D：20)に供給し、230℃でTダイ押出を行い、巾300mm、厚さ0.5mmの押出シートをえた。

【0289】えられたシートの表面状態を実施例37と同様にして調べた。結果を表7に示す。

【0290】

【表7】

表 7

実施例 番 号	組 成 (部)				表 面 状 態
	ポリオレフィン (D) の種類と量	改質ポリプロピレン系樹 脂組成物 (E) または変性 ポリプロピレン系樹脂 (A) の種類と量	軽質炭 酸カル シウム	その他の 成分の種 類と量	
40	PP(100)	(E-1)(5)	50	CaSt(0.5)	A
41	PP(100)	(E-2)(5)	50	CaSt(0.5)	A
42	PP(100) HDPE(10)	(E-2)(2)	50	CaSt(0.5)	A
比較例 20	PP(100)	(A-1)(5)	50	CaSt(0.5)	C

【0291】表7の結果から、実施例40～42でえられた押出シートはいずれも表面性がきわめてすぐれたものであることがわかる。

【0292】実施例43、44および比較例21、22実施例38および41ならびに比較例19および20でえられたシートをヒーター温度(上、下)が350℃でカップ型金型(口径:8mm、深さ:72mm、絞り比:0.9、テーパー:約15度)を有する単発シート式真空成形機((株)浅野研究所製)を用いてシートの表面を約170～180℃に加熱して真空成形を行い、カップ状の熱成形体をえた。

【0293】加熱時のシートのドローダウンの状態を目視にて観察し、以下の評価基準にて評価した。結果を表8に示す。

*【0294】(評価基準)

A:ドローダウンが小さい

B:ドローダウンがやや大きい

C:ドローダウンが大きい

また、えられたカップ状の熱成形体の偏肉度を、もとのシート厚さ(0.5mm)との比率を求めて、以下の評価基準にもとづいて評価した。結果を表8に示す。

20 【0295】(評価基準)

A:偏肉度が小さい

B:偏肉度がやや大きい

C:偏肉度が大きい

【0296】

【表8】

*
表 8

実施例 番 号	用いたシート	物 性	
		ドローダウン	偏肉度
43	実施例38	A	A
44	実施例41	A	A
比較例 21	比較例19	C	C
22	比較例20	C	C

【0297】表8の結果から、実施例43および44においては、圧延シートまたは押出シートを加熱して真空成形を施したばあいでも、加熱時のシートのドローダウンが小さく、えられた熱成形体は偏肉度が小さいことがわかる。

【0298】実施例45、46および比較例23表9に示す組成の配合物を、実施例4と同様にして二軸押出機にて混練し、ペレットをえた。えられたペレットを用いて230℃でブロー成形を行って肉厚0.5mmのボトルをえた。

※【0299】ブロー成形時のバリソンのドローダウンの状態を目視にて観察し、実施例43と同様の評価基準で評価した。結果を表9に示す。

40 【0300】また、えられたボトルの偏肉度を、ボトル各部の厚さを測定し、その最大値と最小値の差を求めて、実施例43と同様の評価基準で評価した。結果を表9に示す。

【0301】

【表9】

※

表 9

実施例 番 号	組 成 (部)		物 性	
	ポリオレフィン (D) の種類と量	改質ポリプロピレン系樹脂組成物 (E) または変性ポリプロピレン系樹脂 (A) の種類と量	ドロダウ	偏肉度
45	PP (100)	(E-1) (5)	A	A
46	PP (100)	(E-2) (5)	A	A
比較例 23	PP (100)	(A-1) (5)	C	C

【0302】表9の結果から、実施例43および44においては、ブロー成形時のパリソンのドロダウが小さく、えられたボトルは偏肉度が小さいことがわかる。

【0303】実施例47、48および比較例24
表10に示す組成の配合物を混合して樹脂組成物としたのち、これを先端に口径10mmの円形ダイを有する口径65mmの発泡体製造用押出機に供給した。つぎに、前記発泡体製造用押出機の中に設けた発泡剤圧入口から、発泡剤として100～200kg/cm²に圧縮したトリクロロモノフルオロメタンおよびジクロロテトラフルオロエタンを前記樹脂組成物100部に対しそれぞれ約13部圧入した。樹脂組成物と発泡剤とを十分に混練しながら発泡に適切な温度まで冷却し、円形ダイより空气中に押し出し、丸棒状発泡体をえた。

【0304】えられた発泡体の発泡倍率を一定重量に対する体積変化の割合として求めた。結果を表10に示す。

表 10

実施例 番 号	組 成 (部)			物 性	
	ポリオレフィン (D) の種類と量	改質ポリプロピレン系樹脂組成物 (E) または変性ポリプロピレン系樹脂 (A) の種類と量	その他の成分 (気泡核形成剤) の種類と量	発 泡 倍 率 (倍)	表 面 状 態
47	MPP (100)	(E-1) (5)	炭酸水素ナトリウム(0.1) クエン酸(0.1)	35	A
48	MPP (100)	(E-2) (5)	炭酸水素ナトリウム(0.1) クエン酸(0.1)	35	A
比較例 24	MPP (100)	(A-1) (5)	炭酸水素ナトリウム(0.1) クエン酸(0.1)	35	C

【0308】表10の結果から、実施例47および48でえられた発泡体は、高発泡倍率であるとともに、表面が平滑であり、気泡が連泡化せず気泡構造が均一であることがわかる。

【0309】実施例49～54および比較例25～30
表11に示す組成の配合物を実施例4と同様にして二軸押出機にて混練し、ペレットをえた。このペレットを冷凍破断し、その破断面をSEM(日立(株)製)にて観

※す。

【0305】また、えられた発泡体の表面状態を目視にて観察し、以下の評価基準にもとづいて評価した。結果を表10に示す。

【0306】(評価基準)

A: 表面が平滑で、気泡構造が均一である

B: 表面にやや凸凹が認められ、気泡が少し連泡化して気泡構造が不均一である

C: 表面の凸凹が著しく、気泡が連泡化して気泡構造が不均一である

なお、表10中のMPPは、230℃でのメルトフローインデックスが0.5g/10分であるポリプロピレン(商品名:ノーブレンEB、三井東圧(株)製)を表わす。

【0307】

【表10】

※察し、極性ポリマーの分散状態を観察し、相溶性を以下の基準により評価した。結果を表11に示す。

【0310】(評価基準)

A: 分散粒子が均一に分散している

B: 分散粒子の分散がやや不均一である

C: 分散粒子の分散が著しく不均一である

なお、表11中のPSはポリスチレン(エスチレンG14、比重1.07、mfr9.5、新日鉄化学(株))

製)、PVCはポリ塩化ビニル(S1007、P700、鐘淵化学工業(株)製)、PMMAはポリメチルメタクリレート(パラペットG1000、比重1.19、mfr8、クラレ(株)製)、PCはポリカーボネート(パンライトL1250、比重1.20、帝人(株)製)、PETはポリエチレンテレフタレート(クラベッ*

*ト1030、比重1.56、クラレ(株)製)、Ny-6はナイロン-6(UBEナイロン1013B、比重1.14、宇部興産(株)製)を表わす。

【0311】

【表11】

表 11

実施例 番号	組 成 (部)			分散 状態
	非極性ポリマー の種類と量	極性ポリマー の種類と量	改質ポリプロピレン 系樹脂組成物(E) の種類と量	
49	PP(60)	PS(40)	(E-2)(5)	B
50	PP(60)	PVC(40)	(E-2)(5)	B
51	PP(60)	PMMA(40)	(E-2)(5)	B
52	PP(60)	PC(40)	(E-2)(5)	B
53	PP(60)	PET(40)	(E-2)(5)	B
54	PP(60)	Ny-6(40)	(E-2)(5)	B
比較例 25	PP(60)	PS(40)	-	C
26	PP(60)	PVC(40)	-	C
27	PP(60)	PMMA(40)	-	C
28	PP(60)	PC(40)	-	C
29	PP(60)	PET(40)	-	C
30	PP(60)	Ny-6(40)	-	C

【0312】表11の結果から、実施例49～54でえられた樹脂組成物は、高い相溶性を有することがわかる。

【0313】

【発明の効果】本発明の改質ポリオレフィン系樹脂組成物は、ポリオレフィンに添加したばあいには、ポリオレフィンの成形性、加工時の熱安定性を向上させ、ポリオレフィンの加工性を改良し、また、極性の異なる樹脂の混合物に加えたばあいには、相溶性を高めるという効果を有し、さらに、そのもの自体を成形したばあいには、

すぐれた加工性、耐衝撃性、剛性、表面性および熱安定性を同時に呈する成形体を与える。

【0314】本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、すぐれた加工性を有し、耐衝撃性、剛性、表面性および熱安定性を同時に呈する成形体を与える。

【0315】本発明の改質ポリオレフィン系樹脂組成物またはポリオレフィン系樹脂組成物を成形してえられる本発明の押出成形体、カレンダー加工成形体、フィルムまたはシート状成形体、真空成形体、圧空成形体、中空※

※成形体、射出成形体は、いずれもすぐれた耐衝撃性、剛性、表面性などを有する。

【0316】本発明の改質ポリオレフィン系樹脂組成物に発泡剤を配合してえられる、本発明の改質ポリオレフィン系発泡性樹脂組成物は、すぐれた耐衝撃性、剛性、表面性を呈する発泡体を与える。

【0317】本発明のポリオレフィン系樹脂組成物に発泡剤を配合してえられる、本発明のポリオレフィン系発泡性樹脂組成物は、すぐれた耐衝撃性、剛性、表面性を呈する発泡体を与える。

【0318】本発明の改質ポリオレフィン系発泡性樹脂組成物またはポリオレフィン系発泡性樹脂組成物からえられる本発明の発泡体はすぐれた耐衝撃性、剛性、表面性を呈する。

【0319】極性の異なる樹脂に改質ポリオレフィン系樹脂組成物を配合した本発明の樹脂組成物は相溶性にすぐれるとともに加工性、耐衝撃性、剛性、表面性および熱安定性にすぐれる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O S J 5/00	C E S	7310-4F		
9/14		9268-4F		
// B 2 9 K 23:00				

DERWENT-ACC-NO: 1995-309259**DERWENT-WEEK:** 199540*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Modified polyolefin-type resin
compsn. with improved
workability, etc. contg. modified
polyolefin, unsatd. phenolic
cpds. and phenolic-, phosphoric-
and/or sulphuric antioxidants

INVENTOR: AOYAMA T; FUKUDA R ; KOBAYASHI H**PATENT-ASSIGNEE:** KANEBUCHI KAGAKU KOGYO KK[KANF]**PRIORITY-DATA:** 1994JP-004698 (January 20, 1994)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 07207109 A	August 8, 1995	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 07207109A	N/A	1994JP- 004698	January 20, 1994

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08J5/00 20060101
CIPS	B29C45/00 20060101
CIPS	B29C47/00 20060101
CIPS	B29C49/00 20060101
CIPS	B29C51/00 20060101
CIPS	C08J9/14 20060101
CIPS	C08L51/06 20060101
CIPN	B29K23/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07207109 A

BASIC-ABSTRACT:

A modified polyolefin-type resin compsn. comprises 100 pts.wt. (A) modified polyolefin with 0.01-20 pts.wt. (B) phenolic cpds. having $\text{CH}_2=\text{CH}$ or $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ and/or sulphuric cpds. having $\text{CH}_2=\text{CH}$ or $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ and 0-20 pts.wt. (C) phenolic antioxidants, phosphoric antioxidants and/or sulphuric antioxidants. (A) is obtd. by polymerising 1-500 pts.wt. (a) vinyl-type monomer component in the presence of 100 pts.wt. (b) crystalline polyolefin.

ADVANTAGE - The resin compsn. has improved workability and thermal stability.

TITLE-TERMS: MODIFIED POLYOLEFIN TYPE RESIN
COMPOSITION IMPROVE WORK CONTAIN
UNSATURATED PHENOLIC COMPOUND
PHOSPHORIC SULPHURIC ANTIOXIDANT

DERWENT-CLASS: A18

CPI-CODES: A04-A; A04-C01A; A04-G01A; A04-G01B;
A08-A06; A10-C03;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1]
017 ; G0033*R G0022
D01 D02 D51 D53; G0044
G0033 G0022 D01 D02
D12 D10 D51 D53 D58
D83 R00964 1145;
H0000; H0011*R; M9999
M2299; M9999 M2324;
S9999 S1025 S1014;
H0282; P1150; P1343;

Polymer Index [1.2]
017 ; ND06; K9745*R;
B9999 B3623 B3554;
ND09; B9999 B4637
B4568; B9999 B4682
B4568; B9999 B4795
B4773 B4740;

Polymer Index [1.3]
017 ; D01 D11 D10 D12
D19 D18 D32 D53 D51
D58 D63 D95 F31 F30
F41; H0226;

Polymer Index [1.4]
017 ; D01 D18*R F30*R;
D01 P* 5A; D01 S* 6A;
A999 A497 A486; A999
A771;

Polymer Index [2.1]

017 ; G0102*R G0022
D01 D12 D10 D18 D51
D53; G0340*R G0339
G0260 G0022 D01 D12
D10 D51 D53 D58 D63
F41 D11 D84 D85 D86
D87 D88 D89 D90 D91
D92 D93 D94 D95;
G0384*R G0339 G0260
G0022 D01 D12 D10 D51
D53 D58 D63 F41 D11
D85 D86 D87 D88 D89
D90 D91 D92 D93 D94
D95; G0475*R G0260
G0022 D01 D12 D10 D51
D53 F12; H0000; H0022
H0011; H0033 H0011;
L9999 L2573 L2506;
L9999 L2528 L2506;
M9999 M2299; M9999
M2324; L9999 L2675
L2506; H0282; P1741;
P0088;

Polymer Index [2.2]
017 ; ND06; K9745*R;
B9999 B3623 B3554;
ND09; B9999 B4637
B4568; B9999 B4682
B4568;

Polymer Index [2.3]
017 ; D01 D11 D10 D12
D19 D18 D32 D53 D51
D58 D63 D95 F31 F30
F41; H0226;

Polymer Index [2.4]
017 ; C999 C088*R
C000; C999 C293;

Polymer Index [2.5]
017 ; D01 D18*R F30*R;
D01 P* 5A; D01 S* 6A;
A999 A497 A486; A999
A771;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1995-137805